

Untersuchungen zur Optimierung der Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von Jörg Ebert
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadır

2. Referent: PD Dr. habil. Wilhelm Lorenz

eingereicht am: 25. Juni 1998

mündliche Prüfung (Disputation) am: 2. September 1998

1998

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 1994 bis Juni 1998 am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadır angefertigt.

Herrn Prof. Bahadır danke ich für die Anregung, interessante Fragestellung, Ermöglichung und wohlwollende Förderung dieser Arbeit sowie für seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Wilhelm Lorenz danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft und fachliche Unterstützung bei der experimentellen Durchführung und schriftlichen Abfassung dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei allen Freunden und Mitarbeitern des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik für die kollegiale Zusammenarbeit und das stets freundliche Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt hierbei den Mitarbeitern im Dioxinlabor, mit denen die Zusammenarbeit stets sehr viel Spaß machte. Fabian Dettmer, Matthias Wobst, Christa Else und Hans Richter möchte ich für die sehr wertvollen Anregungen beim Erstellen und Korrigieren der Arbeit danken.

Weiterhin gilt mein Dank meiner Mutter für das Ermöglichen des Studiums, das immer in mich gesetzte Vertrauen und die Unterstützung.

Last but not least möchte ich mich vor allem ganz besonders bei meiner Verlobten Sandra für ihre Liebe und ihren Ansporn danken.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis.....	X
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Eigenschaften und umweltrelevante Aspekte der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/F)	4
2.1 Struktur der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PXDD/F).....	4
2.2 Vorkommen der PXDD/F	6
2.3 Darstellung von PBDD/F als Referenzverbindungen	16
2.3.1 Elektrophile Bromierung von Dibenzo-p-dioxin und Dibenzofuran	16
2.3.2 Kondensation halogener Phenole	16
2.3.3 Kondensation von halogenierten Nitrophenolen und Katecholen	16
2.3.4 Cyclisierung von bromierten Diphenylethern	17
2.3.5 UV-Bestrahlung bromierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane	17
2.3.6 Weitere Reaktionen	17
2.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften der PBDD/F	18
2.5 Photochemisches Verhalten der PBDD/F	20
2.6 Verteilung und Persistenz der PBDD/F in der Umwelt	22
2.7 Disposition und Metabolismus der PBDD/F in Organismen.....	23
2.8 Toxizität der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane	25
2.9 Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane	29
2.9.1 Bisher verwendete Verfahren der PBDD/F-Analytik und auftretende Probleme	29
2.9.2 Mögliche Einzelaufreinigungsschritte bei der PBDD/F-Analytik	31
2.9.2.1 Basisches Aluminiumoxid (Alumina B).....	31
2.9.2.2 Neutrales Kieselgel	31
2.9.2.3 Saures und basisches Kieselgel.....	32
2.9.2.4 Kieselgel/Silbernitrat	32
2.9.2.5 Kohlesäulen	32

2.9.2.6 Florisil (Magnesiumsilikat)	33
2.9.2.7 Gelpermeationschromatographie (GPC)	33
2.9.2.8 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	33
2.9.3 Clean-up-Gesamtverfahren der PBDD/F-Analytik	34
2.9.3.1 Dreisäulenverfahren nach Hagenmaier.....	34
2.9.3.2 US-EPA-Methode 8280.....	34
2.9.3.3 Verfahren nach Tondeur zur Bestimmung von PBDD/F in PBDPE.....	35
2.9.3.4 Siebensäulenverfahren zur Analytik von Klärschlämmen	35
2.9.3.5 Kombinationssäulenverfahren zur Bestimmung von PBDD/F in Pyrolysaten.....	36
2.9.3.6 Verfahren zur Bestimmung von PBDD/F in Decabromdiphenylether.....	36
2.9.3.7 Verfahren mit Reversed-Phase-HPLC.....	36
2.9.3.8 Schnelltestverfahren	37
2.9.4 Trenn- und Bestimmungsmethoden für die Quantifizierung der PBDD/F.....	37
2.9.4.1 Gaschromatographie.....	37
2.9.4.2 Massenspektrometrie	38
2.9.4.3 GC/ECD	39
2.9.4.4 GC/FTIR.....	39
2.9.4.5 HPLC	39
2.10 Gesetzliche Grundlagen.....	40
3. Material und Methoden	41
3.1 Verwendete Chemikalien	41
3.1.1 Lösungsmittel	41
3.1.2 Adsorbentien	41
3.1.3 Dünnschichtchromatographiekarten.....	41
3.1.4 Referenzchemikalien	42
3.1.5 Sonstige Chemikalien.....	44
3.1.6 Verwendete GC-Säulen.....	44
3.2 Allgemeine Geräteparameter	45
3.2.1 GC/ECD	45
3.2.2 Parameter bei den GC/MS-Messungen mit Elektronenstoßionisation.....	45
3.2.3 Geräteparameter bei den GC/MS-NCI-Messungen.....	46

3.2.4 Kriterien zur Identifizierung der untersuchten Substanzen mit GC/MS.....	47
3.2.5 Kriterien zur Quantifizierung der untersuchten Substanzen.....	49
3.2.6 Quantifizierung der PBDPE	49
3.3 Untersuchungen zur Gaschromatographie und Massenspektrometrie.....	51
3.3.1 Trennleistung der GC-Säulen und Einfluß auf die isomerenspezifische Analyse der PBDD/F	51
3.3.2 Einfluß der maximalen GC-Elutionstemperatur auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F	51
3.3.3 Einfluß der Säule auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F	52
3.3.4 Einfluß des Detektors auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F	52
3.3.5 Einfluß des Injektionssystems auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F	52
3.4 Untersuchungen zu den einzelnen Aufreinigungsschritten.....	53
3.4.1 Konditionierung und Vorbereitung der Adsorbentien	53
3.4.2 Standardlösungen.....	54
3.4.3 Lichtausschluß und Lagerung der Proben.....	54
3.4.4 Dotierung der Proben und Vorbereitung zur Messung nach dem Clean-up	54
3.4.5 Aluminiumoxidsäule	55
3.4.6 Dünnschichtchromatographieversuche zum Lösungsmittlersatz.....	55
3.4.7 Modifizierte Aluminiumoxidsäule	55
3.4.8 Mini-Aluminiumoxidsäule	56
3.4.9 Modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule	56
3.4.10 Gemischte Kieselgelsäule	56
3.4.11 Kieselgelrückflußbehandlung	56
3.4.12 Braunkohlekoks/Kieselgelsäule.....	57
3.4.13 Braunkohlekoks/Celitesäule	57
3.4.14 Kleine Florisilsäule.....	58
3.4.15 Große Florisilsäule.....	58
3.4.16 Lange Florisilsäule.....	58
3.4.17 Kombinierte Aluminiumoxid/Florisilsäule.....	58

3.5 Untersuchungen von Realproben.....	59
3.5.1 Proben.....	59
3.5.2 Trocknung.....	59
3.5.3 Extraktion	59
3.5.4 Dotierung der Realproben und Vorbereitung zur Messung nach dem Clean-up.....	60
3.5.5 Abweichungen des Clean-up der Realproben	61
3.5.5.1 Modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule	61
3.5.5.2 Modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule	61
3.5.5.3 Kleine Florisilsäule.....	61
3.5.5.4 Große Florisilsäule	61
3.5.5.5 US-EPA-Methode 8280.....	62
3.5.5.6 Kombinationssäulenverfahren zur Bestimmung von PBDD/F in Pyrolysaten.....	62
3.5.6 Verwendete Clean-up-Kombinationen für die PBDD/F-haltigen Proben.....	63
3.6 Arbeitssicherheit und Entsorgung der Abfälle	64
3.6.1 PXDD/F-haltige Abfälle.....	64
3.6.2 Lösungsmittel	64
4. Ergebnisse und Diskussion.....	66
4.1 Untersuchungen zur gaschromatographischen Bestimmung der PBDD/F	66
4.1.1 Trennleistung der GC-Säulen und Einfluß auf die isomerenspezifische Analyse der PBDD/F.....	66
4.1.2 Einfluß der Elutionstemperatur auf die Detektionsgrenzen der PBDD/F	70
4.1.3 Einfluß der Säule auf die Detektionsgrenzen der PBDD/F	71
4.1.4 Einfluß des Detektors auf die Empfindlichkeit der PBDD/F-Bestimmung	74
4.1.5 Einfluß des Injektionssystems auf die Detektionsgrenzen der PBDD/F	76
4.2 Untersuchungen der einzelnen Aufreinigungsschritte.....	78
4.2.1 Aluminiumoxidsäule	78
4.2.2 Ergebnisse der Dünnschichtchromatographieversuche zum Lösungsmittlersatz	81
4.2.3 Modifizierte Aluminiumoxidsäule	82
4.2.4 Mini-Aluminiumoxidsäule	86
4.2.5 Modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule	88

4.2.6 Gemischte Kieselgelsäule	91
4.2.7 Kieselgelrückflußkochen	91
4.2.8 Braunkohlekoks/Kieselgelsäule.....	93
4.2.9 Braunkohlekoks/Celitesäule	95
4.2.10 Florisilsäulen.....	97
4.2.11 Kombinierte Aluminiumoxid/Florisilsäule.....	104
4.3 Untersuchungen der Realproben.....	105
4.3.1 PBDPE-haltige Proben	105
4.3.2 PBDD/F-haltige Proben.....	113
5. Zusammenfassung	116
6. Literatur	118

Anhang: Meßwerte

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Forschungsschwerpunkte der ökologischen Chemie.....	2
Abbildung 2: Chemische Struktur der polyhalogenierten (Br, Cl) Dibenzo-p-dioxine.....	4
Abbildung 3: Bildung von 2,3,7,8-TeCDD bei der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäuresynthese	6
Abbildung 4: Bildung von 2,3,7,8-TeCDF aus Pentachlordiphenylether	7
Abbildung 5: Bildung verschiedener Substanzgruppen u. a. PXDD/F bei der de novo-Synthese aus radikalischen Bruchstücken [15].....	8
Abbildung 6: Wirkungsweise von bromierten Flammschutzmitteln.....	9
Abbildung 7: Synergistische Wirkung von Antimontrioxid beim Zusatz zu bromierten Flammschutzmitteln.....	9
Abbildung 8: Bildungswege von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen aus Flammschutzmitteln am Beispiel von Decabromdiphenylether	10
Abbildung 9: Darstellung von PXDD aus halogenierten Katecholen und Nitrobenzolen	16
Abbildung 10: Metabolismus von 2,3,7,8-TeBDD in der Ratte.....	24
Abbildung 11: Bildung von Fragmentationen aus HxBDPE durch Elektronenstoßionisation	29
Abbildung 12: Störungen der PBDD/F-Bestimmung durch PBDPE	30
Abbildung 13: Aufbau der Kohlesäule.....	57
Abbildung 14: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der Makro- Aluminiumoxidsäule.....	78
Abbildung 15: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule mit 20 g Adsorbens	83
Abbildung 16: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule mit 25 g Adsorbens	83
Abbildung 17: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der Mini- Aluminiumoxidsäule.....	86
Abbildung 18: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule mit 2,5 g Adsorbens	88
Abbildung 19: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule mit 4 g Adsorbens	89

Abbildung 20: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 0 % Wassergehalt	97
Abbildung 21: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt	97
Abbildung 22: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 2 % Wassergehalt	98
Abbildung 23: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 3 % Wassergehalt	98
Abbildung 24: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 5 % Wassergehalt	99
Abbildung 25: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 100.000 ng FSM.....	101
Abbildung 26: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der großen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 20.000 ng FSM.....	102
Abbildung 27: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der großen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 100.000 ng FSM.....	102
Abbildung 28: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der langen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 20.000 ng FSM.....	103
Abbildung 29: Verteilung der PBDPE beim Clean-up in den PBDD/F-haltigen Fraktionen und den Spülfractionen bei verschiedenen Aufreinigungsschritten.....	106
Abbildung 30: Verteilung der PBDPE bei der kleinen Florisilsäule und Erhöhung der Heptanspülmenge	107
Abbildung 31: Verteilung der PBDPE bei der großen Florisilsäule und Erhöhung der Heptanspülmenge	107
Abbildung 32: In der PBDD/F-haltigen Meßlösung verbleibende PBDPE-Konzentration nach dem Clean-up	108
Abbildung 33: Totalionenchromatogramme einer PBDPE-haltigen Probe aus dem Elektronikschrottrecycling (Probe 2) nach Standardaufreinigung und Aufreinigung mit Florisil.....	109
Abbildung 34: Empfohlenes Clean-up für die PBDD/F-Bestimmung	112

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anzahl der Isomere der polyhalogenierten (Br, Cl) Dibenzo-p-dioxine	5
Tabelle 2: Anzahl der Isomere der polyhalogenierten (Br, Cl) Dibenzofurane	5
Tabelle 3: Kontamination der Umgebung des Seveso-Unfalls mit 2,3,7,8-TeCDD	6
Tabelle 4: PBDD/F in Flammschutzmitteln (FSM) und in Pyrolysaten von Flammschutzmitteln mit und ohne Kunststoffzusatz bei Mikroverbrennungen	11
Tabelle 5: Bildung von PBDD/F bei der Kunststoffverarbeitung und beim Recycling	14
Tabelle 6: Physikalisch-chemische Eigenschaften von TeCDD und einigen PBDD/F	18
Tabelle 7: Halbwertszeiten einiger PBDD/F	20
Tabelle 8: Daten über die akute Toxizität verschiedener halogener Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane	26
Tabelle 9: Daten über die subchronische Toxizität verschiedener halogener Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane bei Ratten	26
Tabelle 10: Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) nach früherem Bundesgesundheitsamt (BGA) und internationalem System (I-TEF)	28
Tabelle 11: GC/ECD-Meßparameter	45
Tabelle 12: Meßparameter für die GC/MS-EI-Messungen	46
Tabelle 13: Verwendete Massenspektren und Intensitäten der PBDD/F	47
Tabelle 14: Verwendete Massenspektren und Intensitäten der PBDPE und PBB	48
Tabelle 15: Verwendete Massenspektren und Intensitäten der PCDD/F	48
Tabelle 16: Zusammensetzung der PBDPE-haltigen technischen Flammschutzmittel	50
Tabelle 17: Eingesetzte Probenmengen für die Untersuchung der Realproben	60
Tabelle 18: Retentionszeitbereiche der PBDF und PBDPE bei einem Fernseherbrandrückstell- extrakt bei der Verwendung verschiedener GC-Säulen	66
Tabelle 19: Anzahl der PBDF-Kongeneren bei einem Fernseherbrandrückstell- extrakt	68
Tabelle 20: PBDD/F-Gehalte zweier Staubproben bei Verwendung verschiedener GC-Säulen	69
Tabelle 21: Detektionsgrenzen der Te- bis OBDD/F-Referenzsubstanzen bei verschiedenen Elutionstemperaturen und der Verwendung einer DB-5-HT-GC-Säule	70
Tabelle 22: Detektionsgrenzen der Te- bis OBDD/F-Referenzsubstanzen bei verschiedenen Elutionstemperaturen und der Verwendung einer DB-1-HT-GC-Säule	70

Tabelle 23: Detektionsgrenzen der PBDD/F bei verschiedenen GC-Säulen.....	71
Tabelle 24: Signalintensitäten verschiedener bromierter Verbindungen bei GC/ECD-Messungen mit den Säulen DB-1, DB-5 und einer unbelegten Säule (Retentiongap)	72
Tabelle 25: Flächenwerte des TIC und der intensivsten Massen bei GC/MS-EI-Messungen und Signalflächen bei GC/ECD-Messungen für Te- bis HpBDD/F	74
Tabelle 26: Flächenwerte des TIC und der intensivsten Massen bei GC/MS-NCI-Messungen für Te- bis HpBDD/F.....	75
Tabelle 27: Detektionsgrenzen bei Verwendung verschiedener Glasverdampferrohre (Insertliner)	76
Tabelle 28: Wiederholungsversuche zu den Detektionsgrenzen bei Verwendung verschiedener Glasverdampferrohre (Insertliner).....	77
Tabelle 29: Wiederfindungsraten der Makro-Aluminiumoxidsäule.....	80
Tabelle 30: R _F -Werte bei der Verwendung von Kieselgel als Adsorbens.....	81
Tabelle 31: R _F -Werte bei der Verwendung von Aluminiumoxid als Adsorbens	81
Tabelle 32: Wiederfindungsraten der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule	85
Tabelle 33: Wiederfindungsraten der Mini-Aluminiumoxidsäule.....	87
Tabelle 34: Wiederfindungsraten der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule.....	90
Tabelle 35: Wiederfindungsraten der gemischten Kieselgelsäule und der Kieselgelrückflußbehandlung mit 25 g saurem Kieselgel.....	92
Tabelle 36: Wiederfindungsraten (WFR) der Braunkohlekoks/Kieselgelsäule.....	94
Tabelle 37: Wiederfindungsraten der Braunkohlekoks/Celitesäule	96
Tabelle 38: Wiederfindungsraten der PBDD/F nach dem Clean-up einer PBDPE-haltigen Probe aus dem Elektronikschrottrecycling (Probe 2).....	109
Tabelle 39: Wiederfindungsraten der PBDD/F und in der Meßlösung verbleibende PBDPE- Konzentration nach Clean-up einer Probe aus dem Elektronikschrottrecycling (Probe 34)..	111
Tabelle 40: PBDD/F-Gehalte einer Staubprobe (Probe 5) bei verschiedenen Aufreinigungen.....	113
Tabelle 41: PBDD/F-Gehalte einer Staubprobe (Probe 10) bei verschiedenen Aufreinigungen....	114
Tabelle 42: PBDD/F-Gehalte einer Fernseherbrandrückstandsprobe (Probe TV) bei verschiedenen Aufreinigungen.....	115

Abkürzungsverzeichnis

A	Makro-Aluminiumoxidsäule
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AHH	Aryl-Hydrocarbon-Hydroxylase
AT	Antimontrioxid
B	Braunkohlekoks/Kieselgelsäule
BGA	früheres Bundesgesundheitsamt
CB	Chlorbenzole
CI	chemische Ionisation
DeBDPE	Decabromdiphenylether
DiBBz	Dibrombenzol
DiBDD	Dibromdibenzo-p-dioxin
DiBDF	Dibromdibenzofuran
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EI	Elektronenstoßionisation
EL	Epoxidlaminat
EL-Cu	Kupferkaschiertes Epoxidlaminat
EPA	Environmental Protection Agency (Umweltbehörde der USA)
EROD	Ethoxyresorufin-O-Deethylase
FSM	Flammschutzmittel
GC/ECD	Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor
GC/FTIR	Gaschromatographie mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GC/MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
gF200	große Florisilsäule mit 200 mL Heptan
gF500	große Florisilsäule mit 500 mL Heptan
GPC	Gelpermeationschromatographie
HCB	Hexachlorbenzol
HpBDD	Heptabromdibenzo-p-dioxin
HpBDF	Heptabromdibenzofuran
HpBDPE	Heptabromdiphenylether
HpCDD	Heptachlordibenzo-p-dioxin
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HxBB	Hexabrombiphenyl
HxBBz	Hexabrombenzol
HxBDD	Hexabromdibenzo-p-dioxin
HxBDF	Hexabromdibenzofuran
HxBDPE	Hexabromdiphenylether
HxCDD	Hexachlordibenzo-p-dioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
IR	infrarot
k. A.	keine Angaben
kF200	kleine Florisilsäule mit 200 mL Heptan
kF50	kleine Florisilsäule mit 50 mL Heptan

KG	Kieselgelsäule
Kombi	Kombinationsverfahren zur Bestimmung von PBDD/F in Pyrolysaten
KR	Kieselgelrückflußbehandlung
Lit.	Literaturangabe
MA	Mini-Aluminiumoxidsäule
mA	modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule
MBDD	Monobromdibenzo-p-dioxin
MBDF	Monobromdibenzofuran
mMA	modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule
n. b.	nicht bestimmbar
n. n.	nicht nachgewiesen
N. N.	nomen nescio (ohne Namen)
n. q.	nicht quantifiziert, aber nachgewiesen
NCI	negative chemische Ionisation
NoBB	Nonabrombiphenyl
NoBDPE	Nonabromdiphenylether
OBB	Octabrombiphenyl
OBDD	Octabromdibenzo-p-dioxin
OBDF	Octabromdibenzofuran
OBDE	Octabromdiphenylether
OCDD	Octachlordibenzo-p-dioxin
OCDF	Octachlordibenzofuran
PAK	polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe
PBB	polybromierte Biphenyle
PBCDD	gemischt polybromierte und polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PBCDD/F	gemischt polybromierte und polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PBCDF	gemischt polybromierte und polychlorierte Dibenzofurane
PBDD	polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PBDD/F	polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PBDF	polybromierte Dibenzofurane
PBDPE	polybromierte Diphenylether
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDD/F	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCI	positive chemische Ionisation
PE	Polyethylen
PeBBz	Pentabrombenzol
PeBDD	Pentabromdibenzo-p-dioxin
PeBDF	Pentabromdibenzofuran
PeBDPE	Pentabromdiphenylether
PeCDD	Pentachlordibenzo-p-dioxin
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
PL-Cu	Kupferkaschiertes Phenyllaminat
PP	Polypropylen

ppm	parts per million (mg/kg)
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PXDD	polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine
PXDD/F	polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PXDF	polyhalogenierte Dibenzofurane
RI	Retentionszeitindex
RP	reversed phase
RRF	relativer Responsefaktor
SIM	selected ion monitoring
TBBP-A	Tetrabrombisphenol-A
TeBBz	Tetrabrombenzol
TeBDD	Tetrabromdibenzo-p-dioxin
TeBDF	Tetrabromdibenzofuran
TeBDPE	Tetrabromdiphenylether
TeCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TeCDF	Tetrachlordibenzofuran
TIC	Totalionenchromatogramm
TriBDD	Tribromdibenzo-p-dioxin
TriBDF	Tribromdibenzofuran
UDP-GT	Glucoronyl-Transferase
UV	ultraviolett
WFR	Wiederfindungsrate

1. Einleitung und Zielsetzung

Solange es Menschen gibt, müssen sich alle in der Umwelt vorhandenen Organismen und Lebewesen mit ihren Hinterlassenschaften und von ihnen produzierten Schadstoffen auseinandersetzen. Spätestens seit der industriellen Revolution und dem damit verbundenen großtechnischen Einsatz vieler Chemikalien stellen diese ein immer ernster zu nehmendes Problem dar. Mit der steigenden Produktionsmenge an anthropogenen Substanzen geht die Menge der dabei ungewollt entstehenden Schadstoffe einher. Als weiterer umweltrelevanter Faktor kommt hinzu, daß viele der produzierten Substanzen (Xenobiotica) nicht natürlich vorkommen. Deshalb fehlen für diese Stoffe in der Natur z. T. Abbaumechanismen, oder die existierenden Mechanismen sind durch solch hohe Substanzmengen überfordert. Bei vorhandenen Abbauwegen findet die Metabolisierung dabei häufig über die Bildung wasserlöslicher Produkte statt, mit denen ein Ausscheiden der Substanzen und damit eine Entgiftung der Organismen möglich ist. Das Fehlen von Abbauwegen führt zur Persistenz und zur möglichen Anreicherung von Xenobiotica in Organismen. Dies gilt besonders für lipophile Schadstoffe, die zwar aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit nicht sehr mobil sind, sich aber, wenn sie in den Organismus gelangen, stark im Fettgewebe anreichern. Eine Bioakkumulation über die Nahrungskette in den Menschen kann hierbei auftreten. Haben diese Stoffe toxische Wirkungen, so ist eine Gefährdung des Menschen, aber auch anderer Lebewesen nicht auszuschließen. Beispiele für solche Substanzen sind die Insektizide DDT und Lindan, sowie die polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und die polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PXDD/F). Die Anreicherung dieser lipophilen Stoffe in der Muttermilch kann auch zu einer Gefährdung des aufwachsenden Säuglings führen. Für die letztgenannten beiden Substanzgruppen sind zumindest im Tierversuch karzinogene oder promotorische Eigenschaften nachgewiesen worden. Die Vermeidung des Einsatzes bzw. des Auftretens sowie die Beobachtung dieser Stoffe sind Hauptforschungsgebiete der ökologischen Chemie. Diese beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von durch den Menschen in die Umwelt gelangenden und die Lebensbedingungen verändernden Umweltchemikalien mit der Ökosphäre. Die Forschungsschwerpunkte der ökologischen Chemie sind dabei die Ökodiagnostik und die Ökotechnologie (**Abbildung 1**)[1].

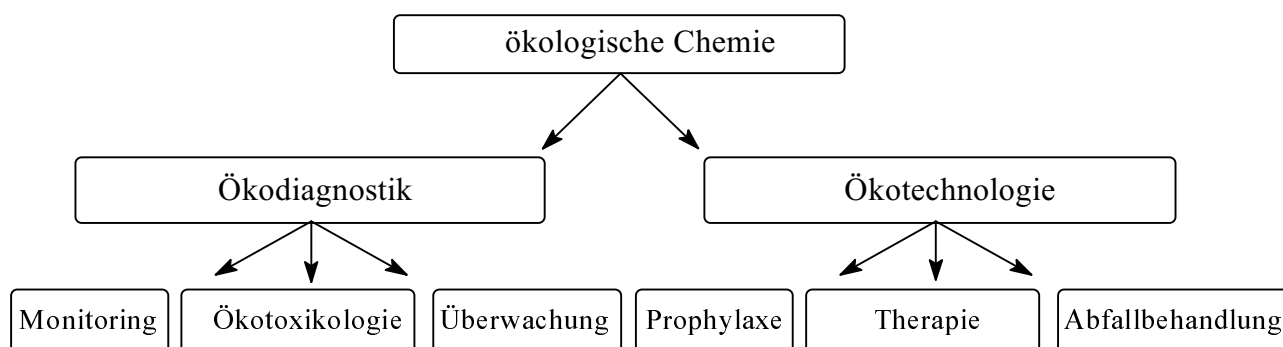


Abbildung 1: Forschungsschwerpunkte der ökologischen Chemie

Zur Ökodiagnostik gehören die Nachweis- und Bestimmungsverfahren der analytischen Chemie, die auch einen großen Teil der vorliegenden Arbeit darstellen. Die Ökotechnologie trägt dabei sowohl prophylaktisch, durch Aufzeigen von Möglichkeiten der Schadstoffvermeidung, als auch durch therapeutische Maßnahmen und der Abfallbehandlung zur geringeren Umweltbelastung bei. Auch diese Aspekte sind ein Teil der vorliegenden Arbeit, die sich mit der schon erwähnten Stoffklasse der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/F) beschäftigt.

Ähnlich wie die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F), die auch im allgemeinen Sprachgebrauch als Dioxine bezeichnet werden, sind die bromierten Vertreter dieser Substanzklassen umweltchemisch relevant [2]. Ihr Vorkommen in der Umwelt beruht zum größten Teil auf deren Bildung bei thermischen Prozessen aller Art aus den in großen Mengen Kunststoffen zugesetzten bromierten Flammschutzmitteln [3]. Aufgrund ihrer den chlorierten Analoga ähnlichen, sehr hohen Toxizität [4] ist eine analytische Bestimmung in zahlreichen Fällen nötig. Hierbei treten allerdings Probleme auf, die im Gegensatz zu den Nachweisverfahren der PCDD/F noch nicht gelöst sind. So wird die Messung der PBDD/F in zahlreichen Proben durch die als Flammschutzmittel eingesetzten polybromierten Diphenylether (PBDPE), die in deutlich höheren Konzentrationen als die PBDD/F vorkommen, gestört oder sogar unmöglich gemacht (**Kapitel 2.9.1**).

Eine Abtrennung der PBDPE von den PBDD/D ist ein wichtiges Ziel dieser Arbeit. Die Möglichkeit der Abtrennung der PBDPE durch GC-Säulen und geeignete Wahl der Retentionszeitfenster wird geprüft. Weiterhin werden verschiedene Aufreinigungsschritte auf ihre Eignung zur PBDD/F-Analyse und zur Abtrennung der PBDPE untersucht. Die Gegenüberstellung der Adsorptionsmittel Aluminiumoxid, reaktives Kieselgel, Braunkohlekoks und Florisil sind ein wichtiger Bestandteil der Untersuchungen.

Zusätzlich sind Versuche zur Senkung der Bestimmungsgrenzen für die PBDD/F, die deutlich höher als die der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane liegen, ein Teil der vorliegenden Arbeit. Hierzu werden die Einflüsse verschiedener GC-Säulen, Injektionssysteme, Elutionstemperaturen und Detektoren auf die Detektionsgrenzen untersucht.

Eine Bestimmung der einzelnen Isomere ist im Gegensatz zu den PCDD/F ebenfalls nur unter großen Schwierigkeiten durch Einsatz von Elutionsmodellen für die Gaschromatographie möglich. Auch hier werden beispielsweise die Trennleistungen verschiedener Gaschromatographiesäulen zur isomeren-spezifischen Analyse der PBDD/F miteinander verglichen.

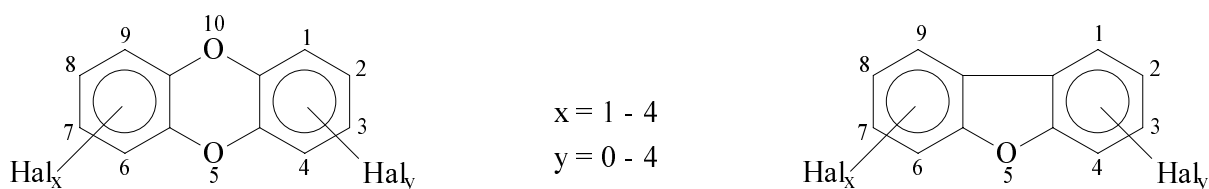
Als Beitrag zur umwelthygienischen Optimierung der analytischen Arbeitsschritte wird die Substitution der bisher verwendeten Lösungsmittel Hexan und Dichlormethan durch andere, weniger toxische Lösungsmittel angestrebt.

Zunächst wird ein Überblick über die Problematik der PBDD/F als Umweltchemikalien gegeben (**Kapitel 2**). Die bisher am Institut angewandten Verfahren sind mit dem aktuellen Stand der Analytik zu vergleichen und zu optimieren. Dabei werden sowohl das Clean-up als auch die Bestimmungsverfahren untersucht.

2. Eigenschaften und umweltrelevante Aspekte der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/F)

2.1 Struktur der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PXDD/F)

Die polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) sind halogenierte, cyclische Ether, bei denen zwei Phenylringe über zwei orthoständige Sauerstoffatome (PXDD) bzw. ein Sauerstoffatom und eine dazu orthoständige Kohlenstoffbindung (PXDF) verbunden sind (**Abbildung 2**). Dabei stehen die acht Kohlenstoffatome in den Positionen 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 und 9 für die Substitution mit Halogenatomen zur Verfügung.



polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine

polyhalogenierte Dibenzofurane

Abbildung 2: Chemische Struktur der polyhalogenierten (Br, Cl) Dibenzo-p-dioxine

Bei der Substitution mit nur einer Halogenart (Chlor oder Brom) ergeben sich so 75 PCDD- bzw. PBDD-Kongenere sowie 135 PCDF- bzw. PBDF-Kongenere in acht homologen Gruppen (mono- bis octahalogeniert). Hierbei finden die 23 in 2,3,7,8-Position substituierten Kongenere aufgrund ihrer Toxizität besondere Beachtung (**Kapitel 2.8**). Die Zahl der möglichen Kongenere erhöht sich bei der Berücksichtigung der gemischt bromiert-chlorierten Substitution auf 1.550 PBCDD (**Tabelle 1**) und 3.050 PBCDF (**Tabelle 2**) [5], von denen 351 bzw. 667 in 2,3,7,8-Position substituiert sind.

Tabelle 1: Anzahl der Isomere der polyhalogenierten (Br, Cl) Dibenzo-p-dioxine

		Anzahl der Chlorsubstituenten pro Molekül									Summe
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Anzahl der Bromsubstituenten pro Molekül	0	-	2	10	14	22	14	10	2	1	75
	1	2	14	42	70	70	42	14	2		256
	2	10	42	114	140	114	42	10			472
	3	14	70	140	140	70	14				448
	4	22	70	114	70	22					298
	5	14	42	42	14						112
	6	10	14	10							34
	7	2	2								4
	8	1									1
Summe		75	256	472	448	298	112	34	4	1	1.700

Tabelle 2: Anzahl der Isomere der polyhalogenierten (Br, Cl) Dibenzofurane

		Anzahl der Chlorsubstituenten pro Molekül									Summe
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Anzahl der Bromsubstituenten pro Molekül	0	-	4	16	28	38	28	16	4	1	135
	1	4	28	84	140	140	84	28	4		512
	2	16	84	216	280	216	84	16			912
	3	28	140	280	280	140	28				896
	4	38	140	216	140	38					572
	5	28	84	84	28						224
	6	16	28	16							60
	7	4	4								8
	8	1									1
Summe		135	512	912	896	572	224	60	8	1	3.320

2.2 Vorkommen der PXDD/F

Spätestens seit dem Unfall in Seveso 1976, bei dem in einer Produktionsanlage für 2,4,5-Trichlorphenol ein Reaktor explodierte und dabei ein großer Teil des umliegenden Gebietes mit 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TeCDD) kontaminiert wurde (**Tabelle 3**) [6], stehen die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane unter verstärkter Beobachtung.

Tabelle 3: Kontamination der Umgebung des Seveso-Unfalls mit 2,3,7,8-TeCDD

	Zone A stark kontaminiert	Zone B kontaminiert	Zone R Referenzzone
Fläche	47 ha	269,4 ha	1.430 ha
Bewohner	736 (evakuiert)	4.699 (ärztlich überwacht)	31.800
Gehalt an 2,3,7,8-TeCDD	> 15 µg/m ²	5 - 15 µg/m ²	< 5 µg/m ²
entspricht bei 7 cm Bodentiefe und einer Bodendichte von 1,4 g/cm ³	> 150 ng/kg max: 200.000 ng/kg	50 - 150 ng/kg	< 50 ng/kg

Die Bildungsreaktion ist hier eine intermolekulare Kondensation zweier Trichlorphenolmoleküle, die durch erhöhten Druck und Temperaturen um 150 °C, wie sie bei dem Seveso-Unfall aufgetreten sind, stark begünstigt wird. Sie tritt als Nebenreaktion (**Abbildung 3**) auch bei der Veretherung von 2,4,5-Trichlorphenol zu dem Herbizid 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure [7] (agent orange) auf, dessen humantoxische Wirkung z. B. im Vietnam-Krieg auf die Verunreinigung mit 2,3,7,8-TeCDD zurückgeführt wird [8].

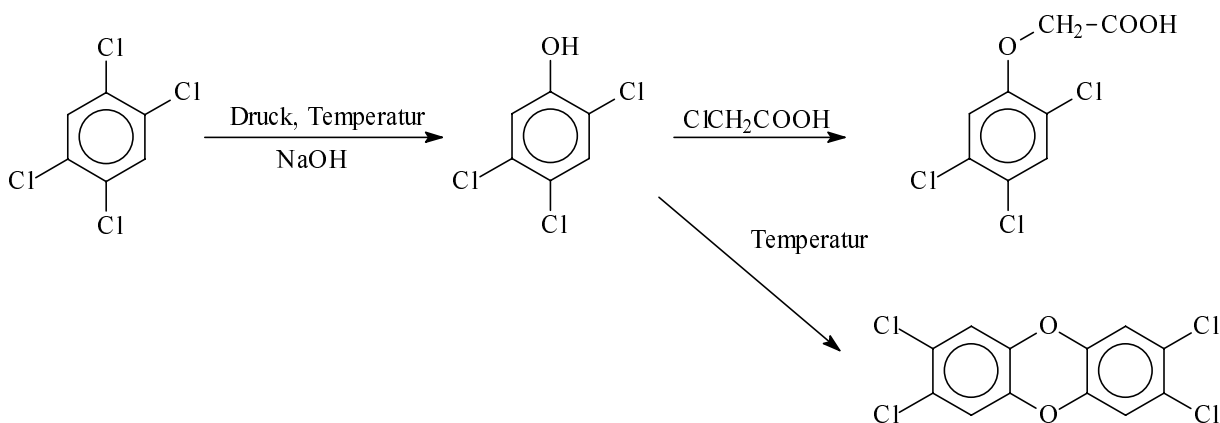


Abbildung 3: Bildung von 2,3,7,8-TeCDD bei der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäuresynthese

PCDD/F treten außer in 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure auch als Verunreinigungen weiterer kommerziell erhältlicher Produkte wie z. B. Pentachlorphenol [9], polychlorierten Biphenylen [10] und Hexachlorcyclohexan (Lindan) [11] auf.

Ein anderer Bildungsweg ist die intramolekulare Kondensation von chlorierten Diphenylethern (**Abbildung 4**).

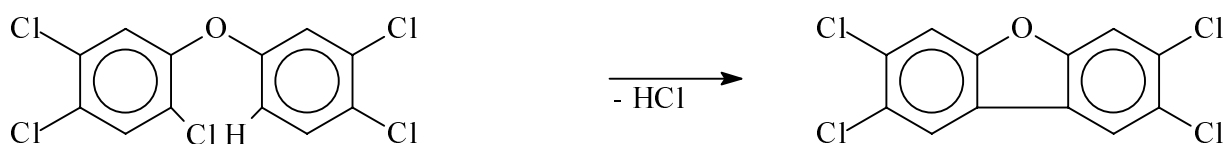
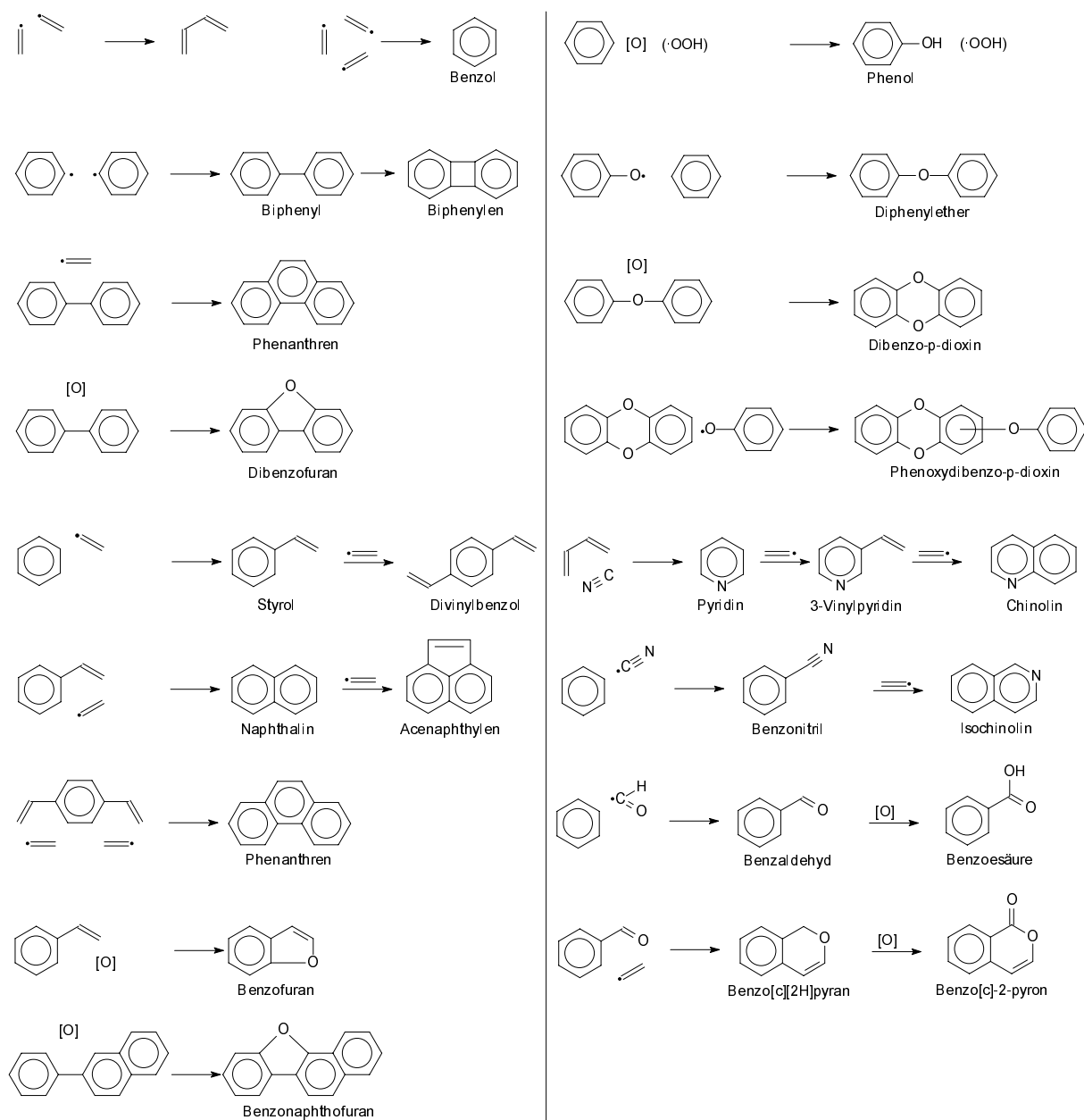


Abbildung 4: Bildung von 2,3,7,8-TeCDF aus Pentachlordiphenylether

Zahlreiche weitere Prozesse der Chlorchemie führen zur PCDD/F-Bildung. Dazu gehören die Chlor-Alkali-Elektrolyse [12], Chlorbleichprozesse bei der Papierherstellung [13], aber auch die Trinkwasserchlorung [14]. Eine besondere Bedeutung haben Prozesse unter Verwendung von Metallchloridkatalysatoren, die die PCDD/F-Bildung katalysieren können. Auch bei metallurgischen Prozessen wie der Kupfer- oder Stahlherstellung und dem Metallrecycling werden PCDD/F z. B. in Kieselrot nachgewiesen [15].

Der wohl wichtigste Bildungsweg der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane sind, seit dem großtechnischen Einsatz chlororganischer Verbindungen, Verbrennungsprozesse aller Art. Dabei können diese durch in-situ-Reaktionen von Precursoren wie polyhalogenierten Phenolen, Benzolen, Biphenylen oder Diphenylethern, bei denen die Strukturmerkmale der PXDD/F schon vorgebildet sind, entstehen.

Weiterhin ist eine Aufbaureaktion durch de novo-Synthese aus radikalischen Bruchstücken [16, 17] wie halogenierten C_2 -Ketten, $\cdot CH=O$, $\cdot CN$, $\cdot OOH$, $\cdot O\cdot$ und $\cdot X$ möglich (**Abbildung 5**). Alle beschriebenen Substanzklassen sind in Emissionen von Brandprozessen nachgewiesen worden. Die Halogenquelle kann dabei sowohl organischer als auch anorganischer Art sein. Beispielsweise werden aus Polyethylen und Natriumchlorid bei der Verbrennung chlorierte organische Verbindungen gebildet [18].



Br- und Cl-Substituenten sind aufgrund der Übersichtlichkeit in der Abbildung nicht dargestellt.

Abbildung 5: Bildung verschiedener Substanzgruppen u. a. PXDD/F bei der de novo-Synthese aus radikalischen Bruchstücken [16]

Daher werden bei Verbrennungsprozessen in Müllverbrennungsanlagen [19] und Kraftfahrzeugmotoren [20] PCDD/F nachgewiesen. Durch Eintrag von Brom in die Verbrennung kann es hierbei durch Halogenaustausch [21-26] zur Bildung von gemischt bromiert-chlorierten [27-36] und vollständig bromierten [37-44] Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen kommen, die bei Müllverbrennungsanlagen auch in den Rauchgasen [45] und der Arbeitsplatzluft [46] nachgewiesen werden. Die Emission in die Umgebung kann durch geeignete Verfahrensführung und Rauchgasreinigung auf ein Minimum beschränkt werden [47, 48].

Das Vorkommen bromierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane beruht aber größtenteils auf dem Einsatz einiger bromierter Verbindungen als Flammschutzmittel in Kunststoffen. Der Zusatz der Flammschutzmittel beträgt dabei bis zu 20 % Massenanteil. Der Verbrauch an Flammschutzmitteln belief sich 1995 in Europa auf etwa 316.000 t, wovon 64.000 t auf bromierte Verbindungen fielen [49].

Ihre Wirkung entfalten die Flammschutzmittel durch Abgabe von Bromradikalen bei thermischer Belastung. Diese reagieren mit Polymer unter Bildung von Bromwasserstoff, das in den Radikalmechanismus eingreift und reaktive H- und OH-Radikale durch weniger reaktive Br-Radikale ersetzt [3]. Der Mechanismus ist in **Abbildung 6** dargestellt.

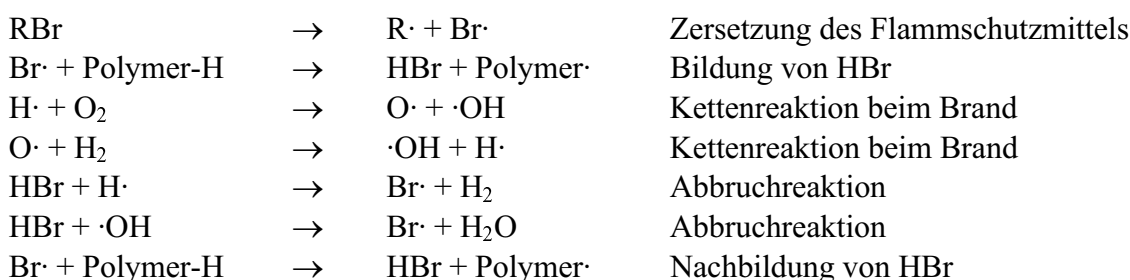


Abbildung 6: Wirkungsweise von bromierten Flammschutzmitteln

Durch Synergisten wie Antimontrioxid, das selbst keine flammhemmenden Eigenschaften zeigt, kann die Wirkung noch verstärkt werden. Der Mechanismus hierfür ist in **Abbildung 7** dargestellt. Die bei der Reaktion gebildeten Antimonoxidbromide wirken somit als HBr-Speicher.

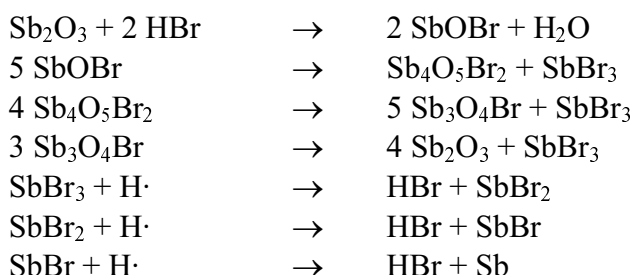


Abbildung 7: Synergistische Wirkung von Antimontrioxid beim Zusatz zu bromierten Flammschutzmitteln

In einigen der eingesetzten technischen Flammschutzmittel sind PBDD/F nachweisbar (**Tabelle 4**). Bei der Pyrolyse und Verbrennung der reinen Flammschutzmittel werden dann höhere Konzentrationen an PBDD/F beobachtet, die bei der Zugabe zu Kunststoffen z. T. noch weiter erhöht wer-

den. Einige mögliche Bildungswege sind in **Abbildung 8** am Beispiel von Decabromdiphenylether dargestellt [50].

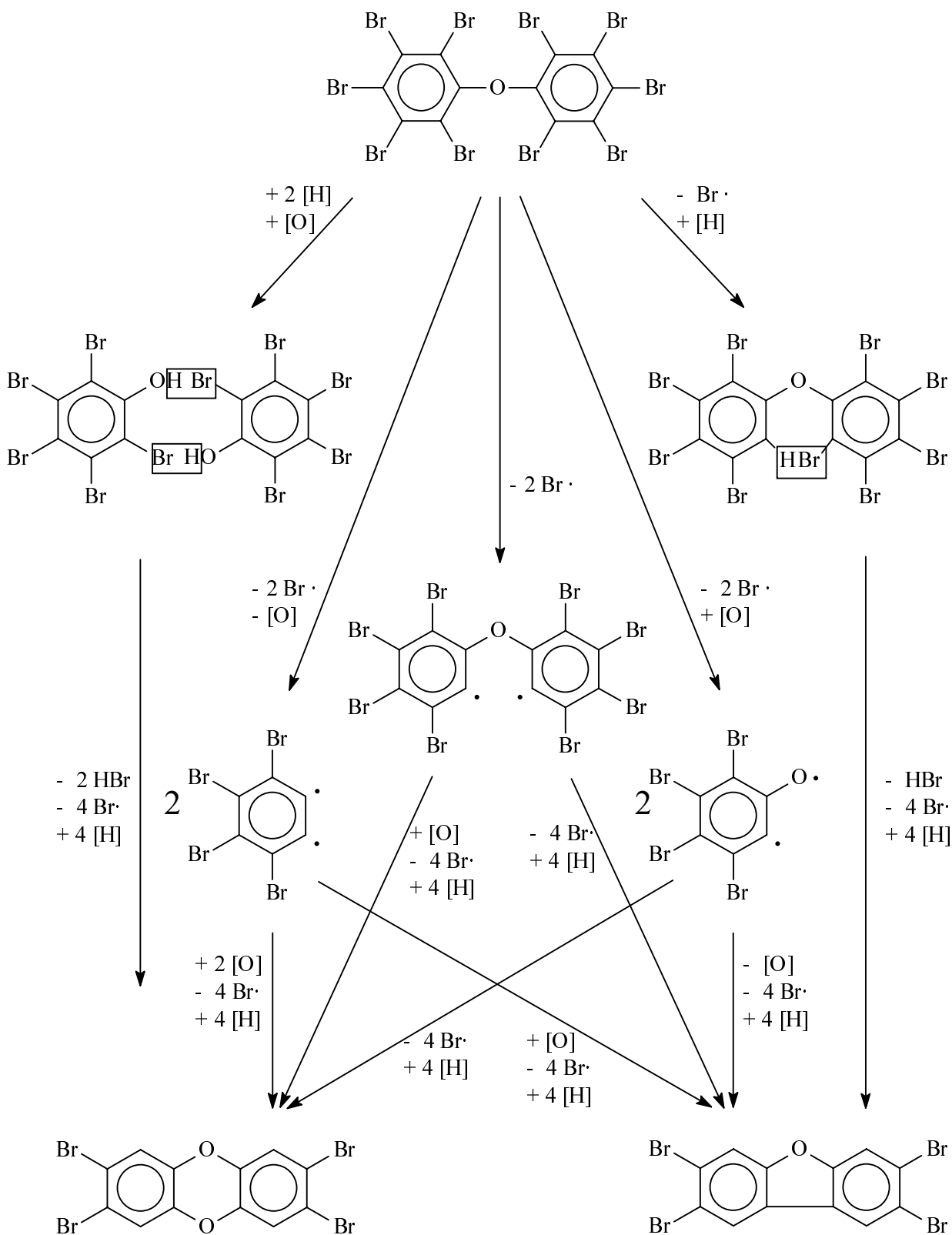
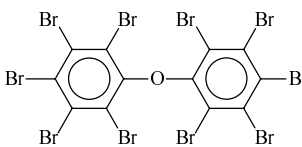
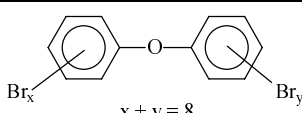
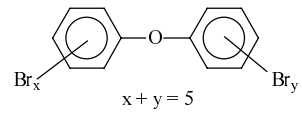


Abbildung 8: Bildungswege von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen aus Flamschutzmitteln am Beispiel von Decabromdiphenylether

Tabelle 4: PBDD/F in Flammenschutzmitteln (FSM) und in Pyrolysaten von Flammschutzmitteln mit und ohne Kunststoffzusatz bei Mikroverbrennungen

FSM	Struktur	Summe der PBDD/F in mg/kg (ppm) (Maximalwert)		
		im FSM	im FSM-Pyrolysat	in Pyrolysaten von FSM und Kunststoffen
Decabrom-diphenylether		0,3 [51]	18.400 [56]	5 (EL) [65]
		0,3 [52]	7.200 [57]	67.800 (PS) [56]
		0,2 [53]	7.000 [58]	1.630 (PS) [66]
		0,06 [54]	3.200 [59]	150.000 (PS/AT) [67]
		n. n. [55]	3.000 [60]	4.300 (PS/AT) [62]
			2.750 [61]	1.600 (PS/AT) [68]
			1.700 [62]	n. q. (PS/AT) [69]
			n. q. [55]	165.600 (PE) [56]
			n. q. [63]	13 (PL-Cu) [65]
			n. q. [64]	392.000 (PP/AT) [59]
				255.000 (PP/AT) [60]
				100.000 (PP/AT) [67]
				160.000 (PBT/AT) [58]
				160.000 (PBT/AT) [61]
				160.000 (PBT/AT) [60]
				158.000 (PBT/AT) [57]
				105.000 (PBT/AT) [70]
				13.700 (PBT/AT) [71]
				13.100 (PBT/AT) [72]
				13.100 (PBT/AT) [73]
Octabrom-diphenylether		0,4 [52]	56.000 [62]	200.000 (ABS/AT) [67]
		0,3 [53]	n. q. [55]	9.050 (ABS/AT) [76]
		n. n. [55]		199 (ABS) [66]
Pentabrom-diphenylether		0,1 [53]	870.000 [56]	420.000 (PS) [56]
		n. n. [55]	548.000 [77]	213.000 (PE) [56]
			525.000 [66]	50.000 (PU) [67]
			270.000 [62]	2.000 (PU) [66]
			n. q. [55]	
Diphenylethermix			n. q. [63]	
		n. n. [55]	1.500 [78]	

a: nur 2,3,7,8-TeBDD und TeBDF quantifiziert

ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer

EL-Cu: Kupferkaschiertes Epoxidlaminat

PBT: Polybutylenterephthalat

PL-Cu: Kupferkaschiertes Phenollaminat

PU: Polyurethan

AT: Antimontrioxid

n. n.: nicht nachgewiesen

PC: Polycarbonat

PP: Polypropylen

EL: Epoxidlaminat

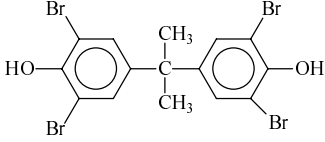
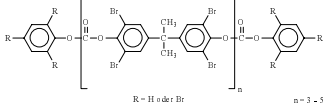
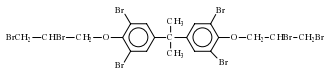
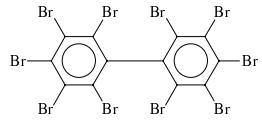
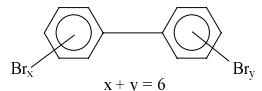
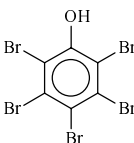
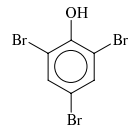
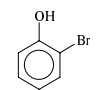
n. q.: nicht quantifiziert, aber nachgewiesen

PE: Polyethylen

PS: Polystyrol

Fortsetzung auf Seite 12

Tabelle 4: Fortsetzung

FSM	Struktur	Summe der PBDD/F in mg/kg (ppm) (Maximalwert)		
		im FSM	im FSM-Pyrolysat	in Pyrolysaten von FSM und Kunststoffen
Tetrabrom-bisphenol A (TBBP-A)		0,07 [79] 0,01 [80] n. n. [52] n. n. [53] n. n. [54] n. n. [81]	1.843 [82] 390 [80] n. q. [83]	3 (ABS) [84] 3 (ABS/AT) [80] 50 (EL) [67] 39 (EL) [66] 80 (EL-Cu) [67] 11 ^a (EL-Cu) [65] 80 (PBTP) [67] 10 (PC) [67]
TBBP-A-oligocarbonat				0,1 (PBT/AT) [80]
TBBP-A/Bisphenol A-copolycarbonat				0,4 (ABS) [80]
TBBP-A-bis(2,3-dibrompropyl-ether)				80 (PP/AT) [67]
Decabrom-biphenyl				100 (PBT) [84]
Hexabrom-biphenyl			3.300 [56] 2.070 [77] 44 [85] n. n. [63]	8.900 (PS) [56] 42.900 (PE) [56]
Pentabromphenol		n. n. [79]	16.180 [82] 10.900 [66] 10.900 [77] n. q. [63]	
2,4,6-Tribromphenol		0,12 [79] n. q. [78] n. n. [53] n. n. [81]	978.000 [66] 931.000 [82] n. q. [63] n. q. [86]	
2-Bromphenol			276.000 [66]	

a: nur 2,3,7,8-TeBDD und TeBDF quantifiziert

ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer

EL-Cu: Kupferkaschiertes Epoxidlaminat

PBT: Polybutylenterephthalat

PL-Cu: Kupferkaschiertes Phenollaminat

PU: Polyurethan

AT: Antimontrioxid

n. n.: nicht nachgewiesen

PC: Polycarbonat

PP: Polypropylen

EL: Epoxidlaminat

n. q.: nicht quantifiziert, aber nachgewiesen

PE: Polyethylen

PS: Polystyrol

Fortsetzung auf Seite 13

Tabelle 4: Fortsetzung

FSM	Struktur	Summe der PBDD/F in mg/kg (ppm) (Maximalwert)		
		im FSM	im FSM-Pyrolysat	in Pyrolysaten von FSM und Kunststoffen
Tetrabrom-phthalsäure-anhydrid		n. n. [79]	n. n. [82]	80 (PU) [67]
1,2-Bis-(tribrom-phenoxy)ethan		<0,1 [53]	n. q. [78]	1.000 (ABS/AT) [67]
polybromiertes Polystyrol				50 (PE) [67]
(N-Tribrom-phenyl)-maleimid			n. q. [87]	
1,2-Bis-(tetra-bromphthalimid)-ethan				100 (PP/AT) [67]
Hexabrom-cyclododecan		0,05 [88]	0,3 [88]	5 (PS) [67] 0,4 (PS) [88] 0,16 (PS) [66]
2,4,6-Tribromanilin			n. q. [87]	
verschiedene Flammschutz-mittel in Elektronikschrott				12.750 Elektronik-schrott [89]

a: nur 2,3,7,8-TeBDD und TeBDF quantifiziert

ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer

EL-Cu: Kupferkaschiertes Epoxidlaminat

PBT: Polybutylenterephthalat

PL-Cu: Kupferkaschiertes Phenollaminat

PU: Polyurethan

AT: Antimontrioxid

n. n.: nicht nachgewiesen

PC: Polycarbonat

PP: Polypropylen

EL: Epoxidlaminat

n. q.: nicht quantifiziert, aber nachgewiesen

PE: Polyethylen

PS: Polystyrol

Die teils sehr unterschiedlichen Gehalte beruhen darauf, daß einige Versuche mit Sauerstoff, andere mit Stickstoff durchgeführt werden. Verschieden sind auch die untersuchten Verweilzeiten und Temperaturen. Weiterhin berechnen manche Autoren ihre Ergebnisse auf den eingesetzten Flamm-schutzmittelgehalt, andere auf die Menge an pyrolysiertem Kunststoff.

Selbst bei der Verarbeitung flammgeschützter Kunststoffe wie der Extrusion bei etwa 200 °C aber auch beim Recycling werden PBDD/F gebildet (**Tabelle 5**), die sich in Verkaufsprodukten [90, 91], in Ausgasungen flammgeschützter Produkte [92] und in der Umgebungsluft des Arbeitsplatzes nachweisen lassen [51, 80, 88, 93-98]. Ebenso bilden sich bei der Textilverarbeitung flammgeschützter Stoffe PBDD/F [99].

Tabelle 5: Bildung von PBDD/F bei der Kunststoffverarbeitung und beim Recycling

Flammschutzmittel	Kunststoff	maximale Bearbeitungs- temperatur bzw. Bearbeitungsschritt	Summe der PBDD/F in mg/kg (Maximalwert)	
Decabromdiphenylether	PBT/AT	254 °C	713	[51]
	PBT/AT	255 °C	62	[100]
	PS	270 °C	34	[100]
	PS	k. A.	1	[97]
	PS	275 °C	54	[101]
	PS/AT	271 °C	6	[51]
Octabromdiphenylether	ABS/AT	245 °C	136	[100]
	ABS/AT	246 °C	45	[51]
	ABS	k. A.	85	[98]
Polybromierte Diphenylether (Mix)	ABS	Recycling	0,06	[102]
TBBP-A	ABS/AT	240 °C	n. n.	[80]
	ABS	k. A.	1	[98]
	ABS	Recycling	n. n.	[102]
	EL	Hammermühle	n. n.	[89]
TBBP-A-oligocarbonat	PBT/AT	240 °C	0,17	[80]
	PBT/AT	250 °C	0,006	[94]
TBBP-A-Bisphenol A- copolycarbonat	PC	240 °C	0,14	[80]
Hexabromcyclododecan	PS	k. A.	0,003	[88]
1,2-Bis- (tribromphenoxy)- ethan	ABS	k. A.	0,08	[98]
bromiertes Styrol	ABS	k. A.	0,12	[98]
1,2-Bis-(tetrabrom- phthalimid)-ethan	PBT/AT	k. A.	0,003	[93]
verschiedene	Elektronik- schrott	IR-Lampe 1.800W	0,05	[103]
		Recycling	0,03	[102]
		250 °C, sowie Hammerschlagmühle und Pralltellermühle	0,001	[96]

ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
k. A.: keine Angabe
PC: Polycarbonat

AT: Antimontrioxid
n. n.: nicht nachgewiesen
PS: Polystyrol

EL: Epoxidlaminat
PBT: Polybutylenterephthalat

In Brandrückständen aus Wohnungs- und Kraftfahrzeugbränden werden PBDD/F detektiert [91, 104-107], die sich auch an Kleidungsstücken von Feuerwehrmännern wiederfinden [108].

Ähnlich den chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen werden die bromierten Vertreter in zahlreichen Umweltproben wie Autobahnrandboden, Straßenkehrgut, Klärschlamm, Sielablagerungsgut, Haushaltsstaub und Staubfiltern von Klimaanlage in Konzentrationen von bis zu 5 mg/kg gefunden. Die PBDD/F-Gehalte betragen dabei aber nur maximal 10 % der PCDD/F-Werte [106, 109]. Ebenso werden in Milch- und Fischproben analog den PCDD/F auch PBDD/F gefunden [110, 111]. Ein Eintrag ist hier eventuell auch durch den Einsatz bromierter Pflanzenschutzmittel wie Bromophos, das ebenfalls PBDD/F enthalten kann, möglich [112].

Mit Ausnahme der Darstellung analytischer Standards und Referenzverbindungen (Kapitel 2.3) werden nur mono- und dihalogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, sowie ihre methylierten Vertreter als Zwischenprodukte bei der Synthese einiger Arzneiwirkstoffe eingesetzt [113, 114]. Der Einsatz als Anti-Tumor-Reagentien wird diskutiert [115, 116].

Umweltrelevante Vorkommen von fluorierten und iodierten Dibenzo-p-dioxine sind derzeit noch nicht bekannt [117], was für die iodierten durch die chemische und thermische Instabilität der Kohlenstoff-Iod-Bindung erklärt werden kann [118]. Beide Klassen sind bisher nur als mögliche interne Standards für die Aufarbeitung der chlorierten und bromierten Vertreter untersucht [119].

2.3 Darstellung von PBDD/F als Referenzverbindungen

Zur Darstellung benötigter bromierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane werden verschiedene Reaktionswege verwendet:

2.3.1 Elektrophile Bromierung von Dibenzo-p-dioxin und Dibenzofuran

Die Halogenierung von Dibenzo-p-dioxin und Dibenzofuran [66, 120-132] kann beispielsweise durch Eisen(III)chlorid oder Aluminium(III)bromid katalysiert werden. Die Reihenfolge der Substitution bei der Bromierung wird folgendermaßen gefunden: 2, 8, 3, 7, 1, 6, 4 oder 4, 6 und 9 [120, 132]. Im allgemeinen kommt es zur Bildung zahlreicher Kongenere.

2.3.2 Kondensation halogenierter Phenole

Die Reaktion findet unter basischen Bedingungen statt und entspricht der Bildung von TeCDD aus 2,4,5-Trichlorphenol (**Abbildung 3 in Kapitel 2.2**), wobei die Bedingungen hier allerdings so gewählt werden, daß das gewünschte Dibenzo-p-dioxin das Hauptprodukt ist [79, 121, 127, 133-135].

2.3.3 Kondensation von halogenierten Nitrophenolen und Katecholen

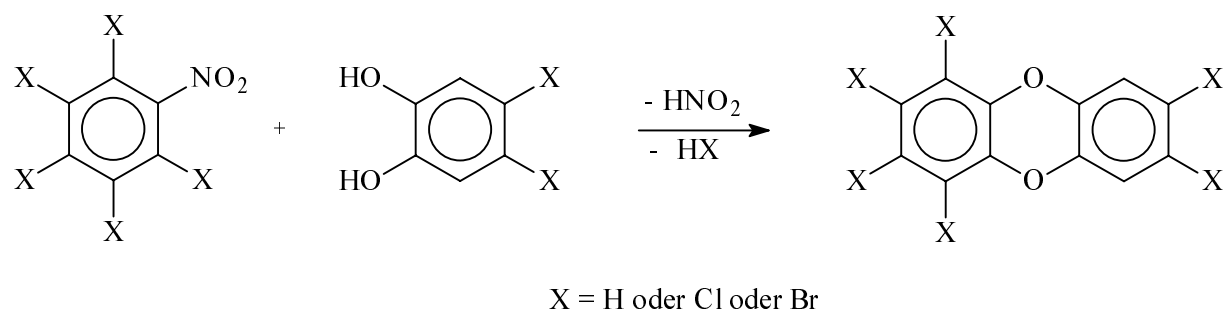


Abbildung 9: Darstellung von PXDD aus halogenierten Katecholen und Nitrobenzolen

Ähnlich der Selbstkondensation halogenierter Phenole können PXDD/F auch aus halogenierten Nitrophenolen und Katecholen hergestellt werden (**Abbildung 9**) [79, 83, 127, 133, 135].

2.3.4 Cyclisierung von bromierten Diphenylethern

Die Reaktion erfolgt analog der Bildung von TeCDD aus Pentachlordiphenylether (**Abbildung 4 in Kapitel 2.2**) [83, 126, 136]. Durch Katalyse mit Palladiumacetat ist auch eine Bildung der Dibenzofurane möglich [83].

2.3.5 UV-Bestrahlung bromierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Durch UV-Bestrahlung bereits vorhandener bromierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane werden nur ein oder zwei dominierende Isomere erhalten. Bei Verwendung von Tetrachlormethan als Lösungsmittel findet eine Debromierung sehr selektiv statt. Die Substituenten werden dabei in folgender Reihenfolge ersetzt: 3 > 7 > 8 > 2 [137].

2.3.6 Weitere Reaktionen

Weitere Reaktionen, die zur Bildung von PBDD/F führen, wie z. B. die Sandmeyer-Reaktion, sind in älteren Veröffentlichungen beschrieben, haben aber in der Synthese von Referenzverbindungen im allgemeinen keine Bedeutung.

2.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften der PBDD/F

Die polybromierten Dibenzo-p-dioxine sind in reiner Form farblose, kristalline, hochsiedende Feststoffe. Einige physikalisch-chemische Daten sind in **Tabelle 6** angegeben.

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Eigenschaften von TeCDD und einigen PBDD/F

	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Dampfdruck bei 298 K (Pa)	Wasserlöslichkeit (ng/l)	log K _{OW} bei 25 °C	log K _{OC} bei 25 °C
2,3,7,8-TeCDD	305 [138]	447 (a)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ (a)	200 [139] 684 (b)	6,80 (b)	5,52 (b)
1-MBDD	104 [140]	338 (a)	$3,5 \cdot 10^{-3}$ (a)			
2-MBDD	90 [140]	338 (a)	$4,0 \cdot 10^{-3}$ (a)	198.700 (b)	5,62 (b)	4,39 (b)
1,6-DiBDD	207 [141]	375 (a)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ (a)			
2,3-DiBDD	157 [127]	375 (a)	$1,6 \cdot 10^{-4}$ (a)	42.800 (b)	6,25 (b)	4,74 (b)
2,7-DiBDD	174 [140]	375 (a)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ (a)			
2,8-DiBDD	168 [140]	375 (a)	$1,7 \cdot 10^{-4}$ (a)			
2,3,7-TriBDD				4.300 (b)	7,14 (b)	5,22 (b)
2,3,7,8-TeBDD	334 [140]	438 (a)	$6,4 \cdot 10^{-7}$ (a)	< 100 [65] 945 (b)	7,74 (b) 6,50 (c)	5,54 (b)
1,2,3,7,8-PeBDD				204 (b)	8,32 (b)	5,87 (b)
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD				9,4 (b)	9,50 (b)	6,50 (b)
OBDD	376 [134]	523 (a)	$4,1 \cdot 10^{-11}$ (a)	1,6 (b)	10,08 (b)	6,82 (b)
2-MBDF	120 [142]	220 °C (1300 Pa)		935.000 (b)	5,05 (b)	4,08 (b)
3-MBDF	110 [142]					
2,6-DiBDF	176 [142]					
2,7-DiBDF				182.000 (b)	5,95 (b)	4,57 (b)
2,8-DiBDF	192 [143]					
3,6-DiBDF	195 [142]					
2,3,7-TriBDF				22.100 (b)	6,55 (b)	4,90 (b)
2,3,7,8-TeBDF	307 [144]			4.900 (b)	7,14 (b)	5,22 (b)
1,2,3,7,8-PeBDF					7,20 (c)	
2,3,4,7,8-PeBDF				1.100 (b)	7,73 (b) 7,04 (c)	5,54 (b)
2,3,4,6,7,8-HxBDF				236 (b)	8,31 (b)	5,86 (b)

(a) berechnet aus Schmelzpunkten [146, 147]

(b) berechnet aus Modelldaten [151]

(c) berechnet aus HPLC-Daten [145]

Manche Eigenschaften wie der Sättigungsdampfdruck können oft nur näherungsweise berechnet oder indirekt bestimmt werden, da zu ihrer Bestimmung größere Substanzmengen benötigt werden. So werden Siedepunkte und Dampfdrücke z. T. aus den Schmelzpunkten berechnet [146-149] bzw. aus gaschromatographischen Retentionsdaten auf unpolaren Säulen [150]. Bei der Bestimmung der Wasserlöslichkeit, der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) und der Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OC}) werden Daten aus Modellrechnungen verwendet [151], wobei verschiedene funktionelle Gruppen inkrementell zur Wasserlöslichkeit beitragen. Allgemein ist festzustellen, daß die Schmelz- und Siedepunkte, K_{OW} und K_{OC} mit steigendem Halogenierungsgrad zunehmen, die Dampfdrücke, Wasserlöslichkeit in gleicher Weise abnehmen.

Über die Löslichkeit der PBDD/F gibt es nur wenige Angaben. Für 2,3,7,8-TeBDD betragen die Löslichkeiten in Benzol 65 mg/L, in Aceton 15 mg/L, in Hexan 9 mg/L, in Ethanol 4 mg/L und in Methanol 1,5 mg/L [65].

Gegenüber Säuren und Laugen sind die PXDD/F weitgehend unempfindlich. Bei Temperaturen bis etwa 500 °C sind die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane auch in Anwesenheit von Sauerstoff stabil [152]. Über die polybromierten Dibenzo-p-dioxine und -furane liegen hierzu keine weiteren Erkenntnisse vor.

2.5 Photochemisches Verhalten der PBDD/F

Der Abbau von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen in der Umwelt geschieht überwiegend durch Photolyse. Hierbei wird vor allem durch UV-Licht die Debromierung angeregt, wobei es sowohl zur Bildung niedriger bromierter als auch vollständig dehalogenerter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane kommt. Die Debromierung findet dabei bevorzugt an den Positionen 2, 3, 7 und 8 statt [153], diese wiederum in der Reihenfolge $3 > 7 > 8 > 2$ [137]. Bei gemischt bromiert-chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen kommt es erst zur Debromierung. Eine Bildung von PBDD/F aus polybromierten Diphenylethern [154, 155] und bromierten Phenolen [156] durch UV-Licht ist möglich. Dabei werden allerdings überwiegend niedrig bromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane gebildet. Der Abbau der höhersubstituierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane ist schneller als die Bildungsrate [157]. PBDF werden schneller abgebaut als die entsprechenden PBDD [158]. Typische Halbwertszeiten sind in **Tabelle 7** dargestellt. Einige der angegebenen Halbwertszeiten (z. B.: TeBDD > 175 min) sind Mindestwerte, die auf Versuchen zur Stabilität von Referenzlösungen beruhen und bei denen auf eine exakte Bestimmung der Halbwertszeit verzichtet worden ist.

Tabelle 7: Halbwertszeiten einiger PBDD/F

	Halbwertszeiten der PBDD/F				
	in der Atmosphäre [154]	in Lösung in Quarzglas	in Lösung in Glas	als Film auf Quarzglas [153]	im Boden oder an Staubpartikeln adsorbiert
DiBDD		16 min [153]			
TriBDD		8-11 min [153]	400 - 1.200 h (a)		1.760 - 3.320 h (d)
TeBDD	> 175 min	2-3 min [153]	210 - 900 h (a) > 8 d (b) ca. 6 d (c)	26 - 32 h	1.950 - 3.780 h (d)
PeBDD	> 639 min		150 h (a)		570 - 620 h (d)
TriBDF		2 min [153] 4,8 min [159]			8 h (e)
TeBDF	stabil	0,7 min [153] 4 min [159]	> 8 d (b) ca. 4,5 d (c)	26 - 32 h	24 h (e)
PeBDF	> 180 min	2,7 min [159]			> 24 h (e)

(a): in Laborsonnenlicht und Borosilicatglas [161]

(b): in künstlichem Licht und Glas [153]

(c): in künstlichem Licht und Duranglas [125]

(d): im Boden [161]

(e): an Staubpartikel gebunden [159]

Der Abbau von PBDD/F während der Analyse kann durch Verwendung von Borosilicatglasapparaturen und möglichst vollständigem Lichtausschluß durch Umwicklung der Apparaturen mit Aluminiumfolie auf unter 1 % gesenkt werden [37].

Die Lagerung von Standardlösungen bei Raumtemperatur und Lichtausschluß zeigt Abbauraten von weniger als 10 % nach einer Lagerzeit von mindestens 3 Jahren [160]. Unter Lichtausschluß im Gefrierschrank wird kein Abbau festgestellt [161].

Der photolytische Abbau der PBDD/F wird auch zur Dekontamination von Laborabfällen aus Dioxinlabors durch Bestrahlung mit UV-Licht ausgenutzt [156, 162, 163]. Ein Abbau von mehr als 99 % nach einer Bestrahlungsdauer von 1 Stunde ist hierbei möglich. Dabei nimmt die Abbau-geschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln in der Reihenfolge Hexan, Benzol, Ethanol und Methanol ab [65, 157].

2.6 Verteilung und Persistenz der PBDD/F in der Umwelt

Für 2,3,7,8-TeCDD im Aerosol der Stadtluft wird eine gleichmäßige Verteilung zwischen der Gasphase und gebunden an Staubpartikel gefunden [6]. Penta- bis Octachlordibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane liegen dagegen überwiegend partikelgebunden vor. Durch Vergleich der Dampfdrücke und Siedepunkte der PBDD/F mit den PCDD/F (**Tabelle 1 in Kapitel 2.4**) kann man auf ein ähnliches Verhalten der PBDD/F schließen. Der Transport in der Umwelt erfolgt für die PBDD/F also überwiegend partikelgebunden.

Die Ausbreitung der PBDD/F in der Umwelt lässt sich mit Hilfe des n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) und des Sediment/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OC}) bzw. deren dekadischen Logarithmen ($\log K_{OW}$ und $\log K_{OC}$) beschreiben. Ein hoher Wert bedeutet eine gute Fettlöslichkeit bzw. geringe Wasserlöslichkeit und damit eine hohe Anreicherung in Gewebe und in Sedimenten. Mit höherem Bromierungsgrad steigt die Lipophilie an. Die PBDD/F sind im allgemeinen lipophiler als die entsprechenden Chloranaloga [145]. Auch ihre geringe Wasserlöslichkeit und die damit verbundene, nur geringe Metabolisierung trägt zur Persistenz der PBDD/F bei. Gegenläufig wirkt hier allerdings die im Vergleich zu den PCDD/F höhere Abbaubarkeit der PBDD/F durch UV-Licht, die allerdings durch Bindung an Partikel deutlich verringert ist (**Tabelle 7 in Kapitel 2.5**). Die geringe Eintauchtiefe des Lichts in Feststoffe verhindert einen stärkeren Abbau der partikelgebundenen PBDD/F [164]. Durch den viel größeren Eintrag von chlororganischen Verbindungen in die Umwelt liegen die PBDD/F im allgemeinen mindestens um einen Faktor 10 geringer konzentriert als die PCDD/F vor [106, 109]. Trotz des möglichen photochemischen Abbaus lassen sie sich aber in Umweltproben nachweisen, was für ihre Persistenz spricht.

2.7 Disposition und Metabolismus der PBDD/F in Organismen

Die Aufnahme der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane in den Körper kann oral, dermal und inhalativ erfolgen. Bei Ratten werden in Radiotracerversuchen Absorptionsraten von 40-80 % der oral, 12 % der dermal und 78 % der intratracheal (direkt in die Atemwege) verabreichten Dosis an TeBDD im Körper festgestellt [165]. Die Hauptziele sind dabei unabhängig von der Dispositionsart nach 72 Stunden die Fäkalien (15-70 % der absorbierten Dosis), die Leber (15-30 %), das Fettgewebe (6-30 %) und die Haut (2-10 %). Mehr als die Hälfte der ausgeschiedenen Dosis ist unmetabolisiertes TeBDD. Noch nach 28 Tagen läßt sich mehr als 5 % des oral verabreichten TeBDD unmetabolisiert in der Leber nachweisen [166], nach 56 Tagen noch 2-10 % der intravenösen Dosis [167]. Die Anreicherung der PXDD/F in der Leber wird mit Hilfe des Leber/Fettgewebe-Verteilungskoeffizienten beschrieben, der im Fall von TeBDD größer als 1 ist [165]. Dabei werden selektive Anreicherungen von 2,3,7,8-substituierten Isomeren in der Leber und im Fettgewebe bei der Gabe von PBDD/F-Mischungen enthaltenen Flammenschutzmittelpyrolysaten beobachtet [76]. Halbwertszeiten für PBDD/F in der Leber und im Fettgewebe betragen 5-100 Tage [168, 169], wobei die bromierten Vertreter längere Halbwertszeiten als die chlorierten besitzen, was auf eine langsamere Absorption zurückgeführt wird. Weiterhin zeigen die Furane längere Halbwertszeiten als die Dioxine. 1,2,7,8-TeBDD weist dagegen nur eine Halbwertszeit von einem Tag (2,3,7,8-TeBDD: etwa 20 Tage) auf, wobei etwa 80 % der verabreichten Dosis innerhalb von 24 Stunden ausgeschieden werden [170]. Die Persistenz der 2,3,7,8-Kongeneren ist also auch im Organismus höher als die der nicht in 2,3,7,8-Stellung substituierten Vertreter.

TeBDD wird bei intravenöser Gabe innerhalb von 8 Stunden zu etwa 10 % in der Gallenflüssigkeit nachgewiesen [171]. Die Konzentration in der Gallenflüssigkeit ist ein Maß für den Metabolismus im Körper, da die Ausscheidung der PXDD/F mit der Gallenflüssigkeit die Hauptroute der Metabolisierung darstellt. Als Metabolite sind wasserlösliche Methylether- und Hydroxyderivate von TeBDD nachgewiesen (**Abbildung 10**) [172].

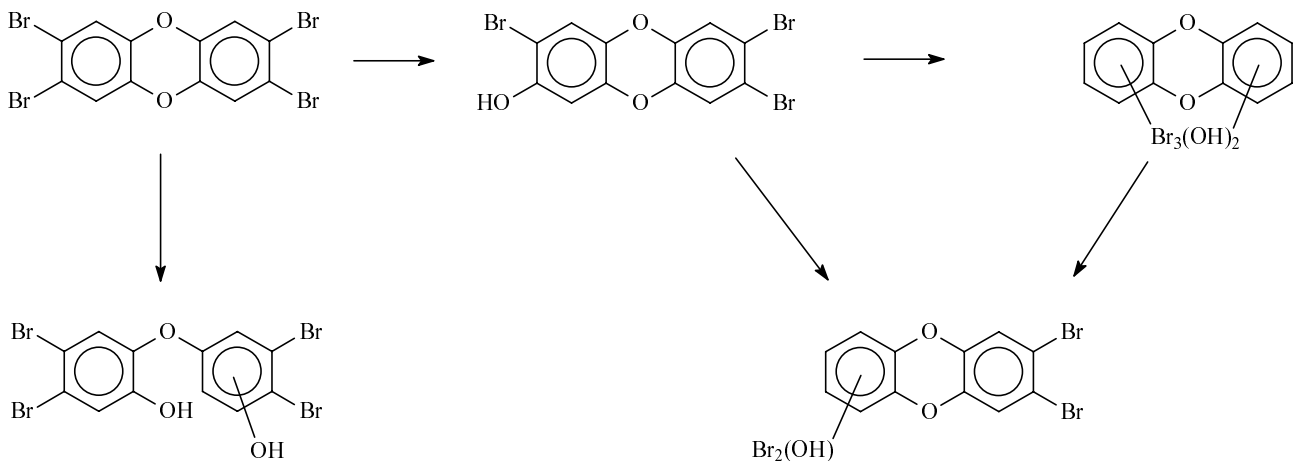


Abbildung 10: Metabolismus von 2,3,7,8-TeBDD in der Ratte

Im menschlichen Körper werden Halbwertszeiten für TeCDD von 7,0 Jahren [152], für TeBDD von 2,9-10,8 Jahren und für TeBDF von 1,1-1,9 Jahren berechnet [173]. Trotz dieses Abbaus kann 2,3,7,8-TeBDD noch im Blut eines Chemikers, der vor 35 Jahren mehrere Gramm TeCDD und TeBDD hergestellt hat, nachgewiesen werden [174-177]. Dies ist umso erstaunlicher, da die Leber/Blut-Verteilungskoeffizienten von PXDD/F bei etwa 30-70 liegen [178] und somit keine Anreicherung im Blut erwartet wird.

2.8 Toxizität der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Bei Studien zur akuten und subchronischen Toxizität der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane werden bei Ratten, Meerschweinchen, Mäusen und Rhesusaffen Wirkungen wie Gewichtsverlust bzw. verringertes Wachstum, rauhes und lichtetes Fell, Gehörlosigkeit, Wasserverlust, Leberschäden und der Tod beobachtet [179]. Desweiteren kommt es zu Störungen enzymatischer Prozesse, die sowohl zu einer vermehrten als auch zu einer verringerten Enzymproduktion führen können. Beispiele dieser Enzymstörungen sind die Anregung der Aryl-Hydrocarbon-Hydroxylase (AHH), Ethoxyresorufin-O-Deethylase (EROD) sowie der Glucoronyl-Transferase (UDP-GT). Weiterhin können die PXDD/F aufgrund ihrer chemischen Konfiguration und Größe mit Ah-Rezeptoren im Wirbeltierorganismus in Wechselwirkung treten. Auch ist eine Verringerung des Gallenflüssigkeitsausstoßes möglich [180]. Alle diese Prozesse sind besonders empfindlich gegenüber Störungen und somit gut zur Abschätzung der Toxizität geeignet [4, 181]. Die Untersuchungen (z. B. Anregung der Ethoxyresorufin-O-Deethylase durch TeCDD und TeBDD) werden dabei in vivo (im Tier) [182-186] und in vitro (in Zellkulturen) [187] gleichermaßen durchgeführt, wobei durchaus vergleichbare Ergebnisse sowohl für TeCDD und TeBDD, als auch für die in vivo- und in vitro-Studien beobachtet werden. Auch bei Vergleichen zwischen in vivo- und in vitro-Studien bei Flammenschutzmittelpyrolysaten zeigen sich gute Übereinstimmungen [77].

Typische Werte für die akute Toxizität der PBDD/F sowie von TeCDD als Vergleich sind in **Tabelle 8** und für die subchronische Toxizität in **Tabelle 9** dargestellt.

Neben den unterschiedlichen Toxizitäten für die verschiedenen Homologen ist deutlich ersichtlich, daß die 2,3,7,8-substituierten PXDD/F eine viel höhere Wirksamkeit als die nicht in 2,3,7,8-Stellung substituierten Analoga besitzen.

Auch cancerogene oder cocancerogene Eigenschaften sind für einige polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane im Tierversuch nachgewiesen. Beispielsweise wird bei Mäusen durch 2,3,7,8-TeCDD und 2,3,7,8-TeBDD Tumorbildung beobachtet, wobei TeCDD ein um den Faktor 7 höheres Zelltransformationspotential besitzt [188]. Ebenfalls wird bei der Gabe von TeCDD und TeBDD an trächtige Mäuse eine verstärkte Gaumenspaltung der Föten als teratogene Eigenschaft festgestellt [193, 189].

Tabelle 8: Daten über die akute Toxizität verschiedener halogenierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Werte in µg/kg	2,3,7,8- TeCDD	2,3,7,8- TeBDD	1,3,7,8- TeBDD	1,2,3,7,8- PeBDD	1,2,4,7,8- PeBDD	1,2,3,4,7,8- HxBDD	2,3,7,8- TeCDF	2,3,7,8- TeBDF	Lit.
LD ₅₀ (Meerschweinchen)							< 10	< 15	[179]
LD ₅₀ (Ratte)		100							[190]
LD ₅₀ (Regen- bogenforelle im Frühstadium)		0,16	29	4,16		63,7		1,5	[191]
ED ₅₀ (Ratte) Gewichtsverlust	52	68	250.000	870	13.000				[192]
Ratte ED ₅₀ (Ratte) Thymusdrüsen- veränderung	93	34	35.000	390	6.200				[192]
ED ₅₀ (Maus) Gaumenspaltung	24	62 < 96						< 200	[189] [193]
ED ₅₀ (Ratte) AHH	3,9 < 10	0,8 < 10	6.000	25	190				[192] [194]
ED ₅₀ (Ratte) UDPGT	< 10	< 10							[194]
ED ₅₀ (Ratte) EROD	6,9 0,03	0,4 0,05 0,4	13.000	17	220				[192] [182] [171]

AHH: Aryl-Hydrocarbon-Hydroxylase

EROD: Ethoxyresorufin-O-Deethylase

UDP-GT: Glucoronyl-Transferase

Tabelle 9: Daten über die subchronische Toxizität verschiedener halogenierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane bei Ratten

Werte in µg/kg	TeBDD	TeBDF
LC ₅₀	< 10 [190]	< 150 [195]
EC ₅₀ Gewichtsverlust	< 1 [190]	
EC ₅₀ AHH	< 1 [190]	
EC ₅₀ EROD	< 1 [190]	
EC ₅₀ UDPGT	< 1 [190]	
EC ₅₀ Nierengewichtsverlust		< 50 [195]
EC ₅₀ Gewichtsverlust		< 50 [195]
EC ₅₀ Thymusdrüsenveränderung		< 10 [195]
EC ₅₀ Leberschäden		< 10 [195]

AHH: Aryl-Hydrocarbon-Hydroxylase

EROD: Ethoxyresorufin-O-Deethylase

UDP-GT: Glucoronyl-Transferase

Beim Menschen zeigen sich bei erhöhter Exposition mit PXDD/F (z. B.: Seveso) u. a. Chlorakne, Stoffwechselstörungen und Kopfschmerzen als Wirkungen [177, 196]. Auch werden bei exponierten Personen höhere Raten an Krebserkrankungen, sowie bei Neugeborenen gespaltene Zähne gefunden [196]. Diese Befunde können allerdings nicht eindeutig den PXDD/F zugeordnet werden, da diese bei der Exposition immer mit anderen Substanzen zusammen auftreten und andere Einflüsse nicht ausgeschlossen werden können [197].

Obwohl eine Übertragung der im Tierversuch gefundenen Daten auf den Menschen nicht immer möglich ist, stehen die polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane aufgrund ihrer hohen Toxizität und dem möglichen krebserzeugenden Potential unter Beobachtung. Da sich die PXDD/F aber untereinander in ihren toxischen Eigenschaften teilweise sehr stark unterscheiden, werden ihnen verschiedene Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) zugeordnet. Hierbei werden die gefundenen Toxizitäten mit 2,3,7,8-TeCDD verglichen, das als Referenz mit dem Faktor 1 belegt wird. Die so erhaltenen Werte werden zur Berechnung der Toxizitätsäquivalente (TEQ) zur Abschätzung des toxischen Potentials der untersuchten Proben herangezogen. Dabei können die PXDD/F in einzelnen toxischen Eigenschaften durchaus eine stärkere Wirkung zeigen als ihnen durch die TEF zugeordnet wird. Durch unterschiedliche Auffassungen über den Einfluß einzelner Eigenschaften auf die Gesamtoxizität ist es zur Aufstellung verschiedener TEF-Tabellen gekommen [198]. Die polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane zeigen sehr ähnliche Toxizitäten wie die chlorierten Vertreter, weshalb ihnen die gleichen TEF zugeordnet werden. Bei einigen Ansätzen werden auch TEF für polychlorierte Biphenyle berücksichtigt, die ebenfalls Ah-Rezeptor-Bindungen eingehen. Zwar sind diese Bindungen deutlich schwächer, aber aufgrund der häufig viel höheren Konzentrationen der PCB im Gegensatz zu den PXDD/F können sie den größten Teil der berechneten Toxizitätsäquivalente ausmachen [199]. Für einige Substanzpaare ist die additive Wirkung verschiedener PXDD/F und polyhalogener Biphenyle, von der bei der Berechnung der TEQ ausgegangen wird, bei Regenbogenforellen im Frühstadium bewiesen [200]. Die Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach dem früheren Bundesgesundheitsamt (BGA) und die internationalen TEF (I-TEF) sind in **Tabelle 10** dargestellt. Für die bromierten Vertreter werden die gleichen TEF angenommen wie für die chlorierten.

Tabelle 10: Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) nach früherem Bundesgesundheitsamt (BGA) und internationalem System (I-TEF)

Substanz	TEF nach früherem BGA	I-TEF
2,3,7,8-TeCDD/2,3,7,8-TeBDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD/1,2,3,7,8-PeBDD	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD/1,2,3,4,7,8-HxBDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD/1,2,3,7,8,9-HxBDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	0,01	0,01
OCDD/OBDD	0,001	0,001
2,3,7,8-TeCDF/2,3,7,8-TeBDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF/1,2,3,7,8-PeBDF	0,1	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF/2,3,4,7,8-PeBDF	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF/1,2,3,4,7,8-HxBDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF/1,2,3,6,7,8-HxBDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF/1,2,3,7,8,9-HxBDF	0,1	0,1
2,3,4,7,8,9-HxCDF/2,3,4,7,8,9-HxBDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF/1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF/1,2,3,4,7,8,9-HpBDF	0,01	0,01
OCDF/OBDF	0,001	0,001
andere TeCDD/TeCDF/TeBDD/TeBDF	0,01	0
andere PeCDD/PeCDF/PeBDD/PeBDF	0,01	0
andere HxCDD/HxCDF/HxBDD/HxBDF	0,01	0
andere HpCDD/HpCDF/HpBDD/HpBDF	0,001	0

2.9 Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Die Vorgehensweise bei der Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane gliedert sich in die Teilschritte Probenahme, Probenvorbereitung, Clean-up und Bestimmung einteilen. Auf allgemeine Fragen der Probenahme und Probenvorbereitung soll nicht weiter eingegangen werden, da sie nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Beim Clean-up und der Bestimmung der PBDD/F treten allerdings Probleme auf, die im folgenden beschrieben werden.

2.9.1 Bisher verwendete Verfahren der PBDD/F-Analytik und auftretende Probleme

Bisher wird häufig ein nur geringfügig abgewandeltes Dreisäulenverfahren nach Hagenmaier [201] angewandt. Dabei erfolgt das Clean-up mit Hilfe einer Makro-Aluminiumoxidsäule (**Kapitel 3.4.5**), einer gemischt sauer-basischen Kieselgelsäule (**Kapitel 3.4.10**) und einer Mini-Aluminiumoxidsäule (**Kapitel 3.4.8**). Als Lösungsmittel werden Hexan und Dichlormethan verwendet.

Die Quantifizierung erfolgt nach gaschromatographischer Auftrennung mittels massenselektivem Detektor (GC/MS) mit Elektronenstoßionisation oder chemischer Ionisation. Als gaschromatographische Säulen werden unpolare Kapillarsäulen der Typen DB-1 und DB-5 verwendet.

Die Bestimmung der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane wird dabei durch polybromierte Diphenylether gestört. Diese besitzen eine gegenüber den PBDF nur um 2 Masseneinheiten höhere Molekülmasse, wodurch Interferenzen auftreten. Weiterhin bilden die im Vergleich zu den PBDF um ein oder zwei Bromatome höher substituierten PBDPE im Massenspektrometer Fragmentionen, die von den aus den PBDF gebildeten Molekülionen nicht unterscheidbar sind. **Abbildung 11** zeigt als Beispiel die Bildung von Fragmentionen aus HxBDPE, wobei die Abspaltung von Br_2 bevorzugt ist [202].

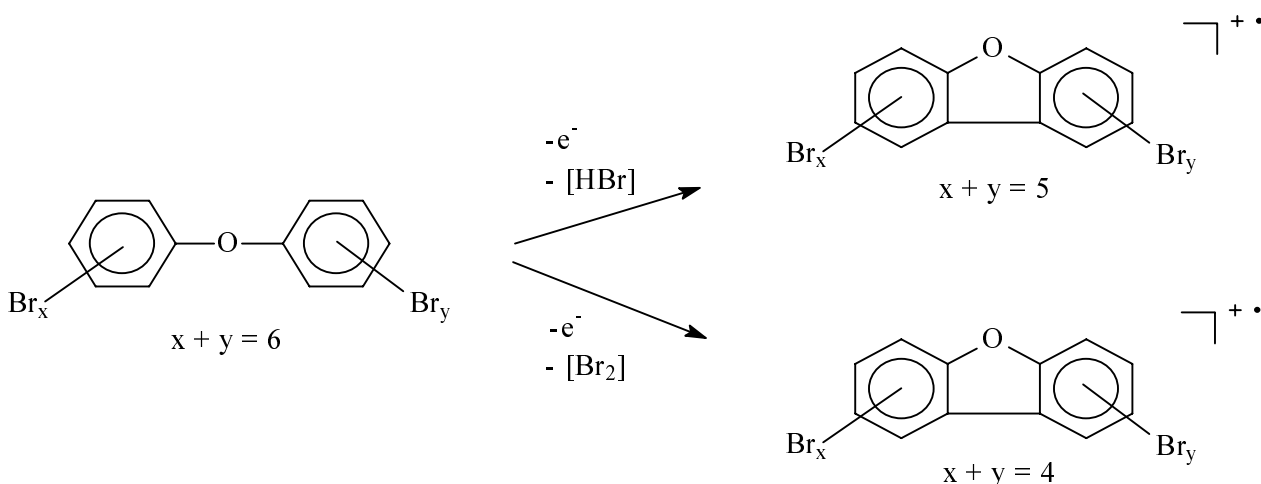


Abbildung 11: Bildung von Fragmentionen aus HxBDPE durch Elektronenstoßionisation

Die Retentionszeitbereiche der PBDD/F und der PBDPE überlappen sich auf unpolaren Säulen, so daß hier Störungen der PBDF-Bestimmungen auftreten, wobei zu hohe PBDF-Werte erhalten werden. Durch das bisher verwendete Clean-up erfolgt keine vollständige Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F. Die hohen Konzentrationen der PBDPE, die Kunststoffen im Massenprozentbereich zugesetzt werden, können zu Überladungen der Kapazitäten der GC-Säulen, sowie des Detektors führen. Dadurch zeigen sich auch Beeinträchtigungen bei der Bestimmung von Substanzen, deren Massenspuren selbst nicht gestört sind. In **Abbildung 12** sind diese Störungen am Beispiel von TeBDPE, TriBDF und TriBDD dargestellt.

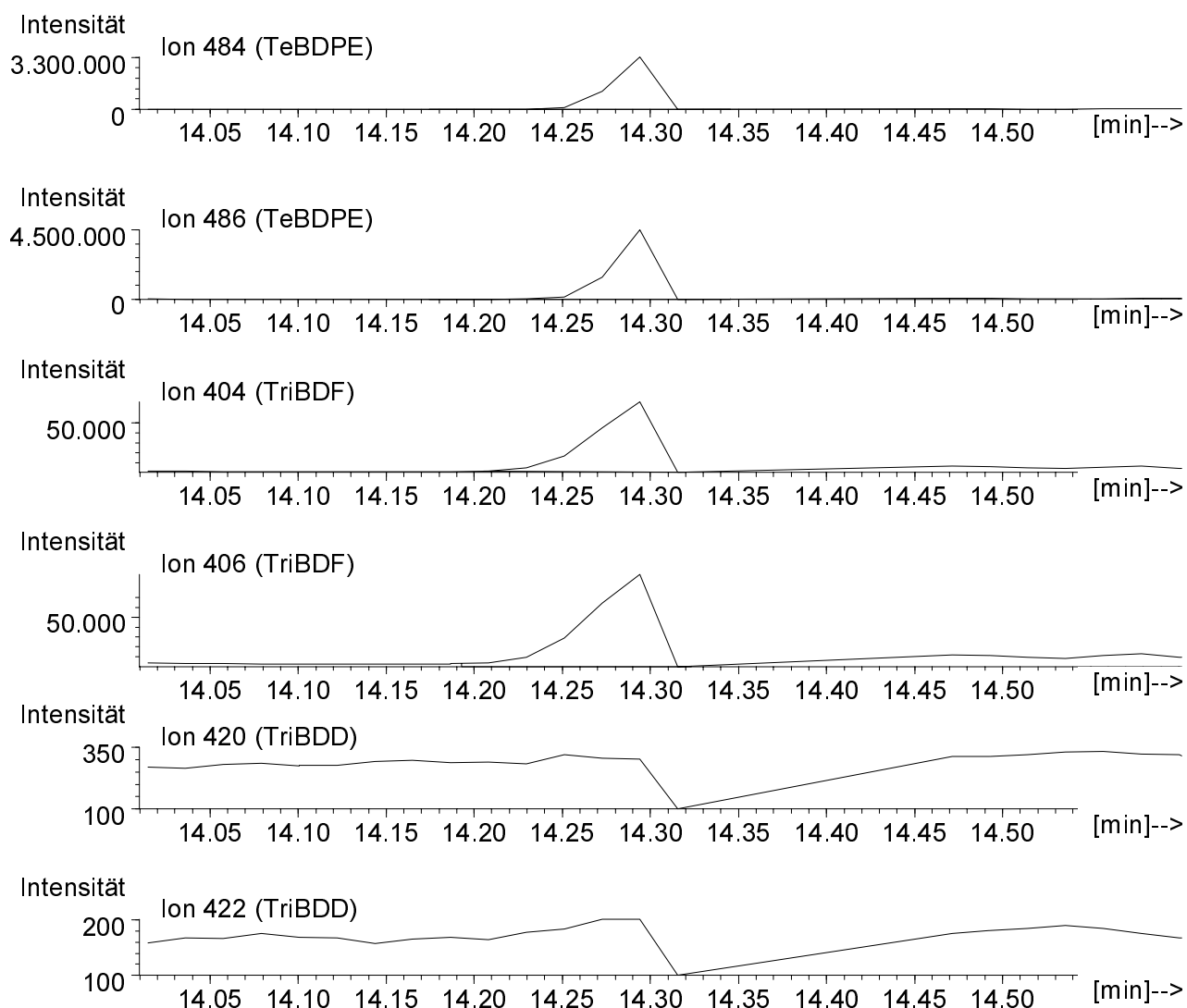


Abbildung 12: Störungen der PBDD/F-Bestimmung durch PBDPE

TeBDPE ($m/z = 484$ und 486) zeigt Fragmentationen, die identisch mit dem Molekulation von TriBDF ($m/z = 404$ und 406) sind. Obwohl dieses Fragmentation nur etwa 2 % der Intensität des Moleküls

besitzt, stört es die TriBDF-Spur doch signifikant. 2,3,7-TriBDF eluiert auf einer unpolaren GC-Säule zeitgleich mit TeBDPE, in diesem Fall bei 14,3 Minuten (**Abbildung 12**). Eine Beeinträchtigung der TriBDD-Spur (Molekülion: $m/z = 420$ und 422) durch die überladene Säule bzw. Detektor ist deutlich ersichtlich, obwohl TeBDPE keine Fragmentation mit den Massen 420 und 422 besitzt.

Ebenso ist eine Beeinträchtigung der PCDD/F-Bestimmung möglich. Beispielsweise wird HpCDF durch PeBDPE gestört [203]. Eine Abtrennung durch geeignete Wahl der Retentionszeitfenster ist im Falle der PBCDD/F und der PBCDPE bei Verwendung einer DB-5-Säule möglich [204], gelingt aber nicht vollständig bei den PBDD/F und PBDPE.

2.9.2 Mögliche Einzelaufreinigungsschritte bei der PBDD/F-Analytik

Verschiedene andere Verfahren der PBDD/F-Analytik sind in der Literatur beschrieben (**Kapitel 2.9.3**). Sie beruhen auf der Kombination einzelner Clean-up-Schritte, auf die nun näher eingegangen werden soll.

2.9.2.1 Basisches Aluminiumoxid (Alumina B)

Die Fraktionierung an basischem Aluminiumoxid mit Hexan und Dichlormethan als Lösungsmittel wird in nahezu allen Verfahren eingesetzt. Die Lewis-sauren Zentren am Aluminiumoxid gehen mit den Halogen- und Sauerstoffatomen der PXDD/F starke Wechselwirkungen ein. Durch Elution mit unpolaren Lösungsmitteln oder -gemischen erfolgt eine weitgehende Abtrennung unpolarerer Stoffe wie polychlorierter Biphenyle, Benzole und Naphthaline sowie von Matrixbestandteilen. Außerdem werden polarere Verbindungen als die PXDD/F auf der Säule adsorbiert. Eine Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F wird allerdings nicht beobachtet [62, 205]. Bei der Verwendung von basischem Aluminiumoxid zur Schwefelentfernung werden selektive Verluste an MBDD und niedrig chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen festgestellt [206].

Der Ersatz von Hexan und Dichlormethan durch die weniger toxischen Lösungsmittel Heptan und Essigsäureethylester (Ethylacetat) ist für die PCDD/F beschrieben [207, 208].

2.9.2.2 Neutrales Kieselgel

Bei Proben mit polaren Matrixbestandteilen wird neutrales Kieselgel zur Abtrennung polarer Störkomponenten eingesetzt, die im Gegensatz zu den PXDD/F mit Hexan nicht eluiert werden.

2.9.2.3 Saures und basisches Kieselgel

Die chemische Stabilität der PXDD/F gegenüber Säuren und Basen wird bei der Verwendung saurer oder basischer Kieselgelsäulen, sowie Kombinationssäulen im Clean-up ausgenutzt. Hierbei reagieren z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und andere oxidierbare, sulfonierbare oder basisch veretherbare Substanzen mit Schwefelsäure oder Natriumhydroxid. Die entstehenden polaren Stoffe werden am Kieselgel adsorbiert. Die Verwendung der gemischten Kieselgelsäule führt zur Abtrennung großer Teile der Matrix, nicht aber der PBDPE [62].

Weiterhin ist es möglich, durch Rückflußkochen der Probe mit Hexan unter Verwendung von saurem Kieselgel als reaktivem Adsorbens schon vor der ersten Clean-up-Säule eine starke Matrixabtrennung zu erreichen [207].

2.9.2.4 Kieselgel/Silbernitrat

Zur Abtrennung schwefelhaltiger Verbindungen und polyhalogener Aliphaten kann auf Kieselgel verteiltes Silbernitrat verwendet werden. Der Einsatz ist aufgrund der schwachen Kohlenstoff-Brom-Bindung nur für die PCDD/F geeignet, da einige PBDD/F mit dem Silbernitrat unter Bromabspaltung reagieren können [93].

2.9.2.5 Kohlesäulen

Zur Abtrennung der PBDPE und PBB von den PBDD/F werden in der Literatur Kohlesäulen mit AX-21 der Firma AMOCO verwendet. Die planaren PXDD/F treten dabei mit planaren Graphitschichten der Kohle in Wechselwirkung und lassen sich von nicht-planaren Molekülen wie den PBDPE abtrennen. Dabei werden allerdings HxBDPE nur zu etwa 80 %, HpBDPE zu 50 %, OBDPE zu 20 % und NoBDPE gar nicht von den PBDD/F separiert. Te- und PeBDPE werden bei Probenmengen von weniger als 1 g zu etwa 95 % abgetrennt [62, 205]. Die Wiederfindungsraten der PXDD/F betragen dabei etwa 40-100 %, wobei Verluste vor allem bei den höherhalogenierten Vertretern beobachtet werden [101, 209]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Braunkohlekoks an Stelle von AX-21 [207] oder Aktivkohle [210], die in der PCDD/F-Analytik schon untersucht sind. Da ein Lieferant von AX-21 nicht gefunden werden konnte, beschränken sich die Untersuchungen auf den Braunkohlekoks.

2.9.2.6 Florisil (Magnesiumsilikat)

Mit Hilfe von Florisil ist eine Abtrennung unpolarer und polarer Substanzen von den Dioxin-ähnlichen Stoffen möglich. Ähnlich wie Aluminiumoxid wirkt es durch Wechselwirkung der Lewis-sauren Zentren mit den Lewis-basischen Halogen- und Sauerstoffatomen der PBDD/F.

2.9.2.7 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Mit Hilfe der GPC lassen sich Substanzmischungen nach ihrer Molekülgröße auftrennen. Die GPC ist eine gute Methode zur Entfernung hochmolekularer Matrixbestandteile wie Huminstoffe, aber auch von Lipiden. Dadurch ist ihr Einsatz vor allem für Proben mit biologischer Matrix geeignet. Aufgrund der geringen Molmassenunterschiede der PBDD/F von den PBDPE ist hier keine Trennung zu erwarten.

2.9.2.8 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die HPLC wird in der PBDD/F-Analytik als Teilschritt eingesetzt. Hierbei kommen im allgemeinen drei verschiedene Säulenarten zum Einsatz:

- Reversed-Phase-Säulen (RP-18)
- Kohlesäulen (AX-21)
- Nitrosäulen (Nitrophenylethyl-Kieselgel)

Die Reversed-Phase-HPLC wird vor allem präparativ zur Aufreinigung von PBDD/F-Mischungen verwendet, die durch elektrophile Bromierung hergestellt sind [28]. Weiterhin wird sie mit UV-Detektor bei der Analytik von TeBDD als Detektionsmethode eingesetzt [166]. Zur Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F ist diese Methode nicht geeignet, da Te- und PeBDD/F, sowie die PBDPE in der gleichen Fraktion eluieren [101].

AX-21 als HPLC-Adsorbens zeigt die gleichen Trenneigenschaften wie als Adsorbens in Gravitationssäulen (Kapitel 2.9.2.5) [211], wobei allerdings deutlich höhere Trennraten beobachtet werden [98]. Ein Einsatz von Kohlesäulen in automatischen Aufarbeitungssystemen ist aufgrund der mehrfachen Verwendung von Kohlesäulen möglich [212].

Die Nitrophenylethyl-Kieselgelsäulen sind vor allem für die Abtrennung großer Mengen an polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen geeignet.

2.9.3 Clean-up-Gesamtverfahren der PBDD/F-Analytik

2.9.3.1 Dreisäulenverfahren nach Hagenmaier

Diese Methode wird bisher häufig verwendet. Das Verfahren und die auftretenden Probleme sind in **Kapitel 2.9.1** beschrieben.

2.9.3.2 US-EPA-Methode 8280

Das Verfahren nach US-EPA-Methode 8280 [213] ist ursprünglich für die Analytik von PCDD/F entwickelt worden, wird aber auch in der PBDD/F-Analytik eingesetzt. Es besteht aus einer Kombination folgender Clean-up-Schritte:

- Waschen des Extraktes mit konzentrierter Schwefelsäure
- Waschen des Extraktes mit Natriumchloridlösung
- Waschen des Extraktes mit Kaliumhydroxidlösung
- erneutes Waschen des Extraktes mit Natriumchloridlösung
- gemischte sauer-basische Kieselgelsäule (Elution mit Hexan)
- Aluminiumoxidsäule (Spülen mit Hexan und Hexan/Dichlormethan-Gemischen; Elution mit Hexan/Dichlormethan)
- Kohlesäule mit AX-21 (Spülen mit Cyclohexan/Dichlormethan und Dichlormethan/Methanol/Toluol; Rückwärtselution mit Toluol)

Die Wiederfindungsraten betragen hierbei 60-111 % für Di- bis HpBDD/F, wobei diese für die höherbromierten Vertreter niedriger sind [205, 214]. Eine Abtrennung der polybromierten Biphenyle wird beobachtet. Die Separierung der PBDPE beruht allein auf dem Einsatz der Kohlesäule (Kapitel 2.9.2.5) und ist stark vom Bromierungsgrad abhängig. Die Abtrennraten liegen zwischen 95 % für TeBDPE und nahezu 0 % für NoBDPE. Durch Einsatz einer zweiten Kohlesäule werden diese Abtrennungsraten für HpBDPE und OBDPE auf 98 % bzw. 87 % erhöht [51, 126], sind aber bei weitem nicht vollständig. Eine einwandfreie Bestimmung der PBDD/F beispielsweise in Kunststoffproben ist aufgrund der Störungen nicht möglich [84, 100].

2.9.3.3 Verfahren nach Tondeur zur Bestimmung von PBDD/F in PBDPE

Für die Bestimmung von PBDD/F in PeBDPE, OBDPE in DeBDPE existiert ein Verfahren, bei dem folgende Clean-up-Schritte verwendet werden [215]:

- gemischt sauer/basische Kieselgelsäule (Elution mit Hexan)
- Florisil (Spülen mit Hexan, Elution mit Dichlormethan)
- Kohlesäule AX-21 (Spülen mit Cyclohexan/Dichlormethan und Dichlormethan/Methanol/Toluol; Rückwärtselution mit Toluol)

Die Wiederfindungsraten betragen 70-10780 % (!), wobei Störungen die Bestimmung von TeBDF und HxBDF in PeBDPE und OBDPE selbst bei den geringen Probenmengen von nur 0,2 g vollständig verhindern. Für DeBDPE und TBBP-A ist dieses Verfahren geeignet. Über die Bestimmung der nicht 2,3,7,8-substituierten Isomere werden keine Aussagen gemacht.

2.9.3.4 Siebensäulenverfahren zur Analytik von Klärschlämmen

Zur Analytik von Klärschlämmen auf PCDD/F und PBDD/F wird ein Verfahren mit sieben verschiedenen Säulen verwendet [216], wobei folgende Clean-up-Schritte durchgeführt werden:

- Waschen des Probenextraktes mit konzentrierter Schwefelsäure
- gemischt sauer-basische Kieselgelsäule (Elution mit Hexan)
- Aluminiumoxid mit Silbernitrat (Elution mit Hexan/Aceton)
- Gelpermeationschromatographie (Elution mit Cyclohexan/Essigsäureethylester)
- HPLC mit einer Nitrosäule (Elution mit Hexan)
- basische Aluminiumoxidsäule (Spülen mit Benzol, Hexan/Dichlormethan; Elution mit Hexan/Dichlormethan)
- Florisilsäule (Spülen mit Hexan; Elution mit Hexan/Dichlormethan)
- HPLC mit AX-21 (Spülen mit Cyclohexan/Dichlormethan; Rückwärtselution mit Toluol)

Dieses Verfahren ist aufgrund der vielen Säulen, die zur Entfernung der hohen Matrixbelastung in den Klärschlämmen nötig sind, sehr komplex und arbeitsintensiv. Ob eine vollständige Abtrennung größerer Mengen PBDPE von den PBDD/F erreicht wird, kann nicht abgeschätzt werden, da bei den untersuchten Proben die PBDPE-Gehalte nur etwa fünfmal so hoch waren wie die der PBDD/F. Durch diesen nur geringen Überschuß sind keine Interferenzen durch die PBDPE zu erwarten, da die entsprechenden störenden Fragmentationen der PBDPE nur geringe Intensitäten besitzen.

2.9.3.5 Kombinationssäulenverfahren zur Bestimmung von PBDD/F in Pyrolysaten

Bei dieser Methode werden Pyrolysate aus Verbrennungen von Kunststoffen und Flammenschutzmitteln einem zweistufigen Clean-up unterzogen [70, 71]:

- Kombinationssäule aus basischem Kieselgel, Natriumsulfat und Florisil (Elution mit Hexan/Dichlormethan)
- Aluminiumoxidsäule (Spülen mit Hexan und Hexan/Dichlormethan-Gemischen; Elution mit Hexan/Dichlormethan)

Die eingesetzten Probenmengen betragen hier nur 0,1 g. Als Flammenschutzmittel ist bisher nur DeBDPE untersucht worden, das im allgemeinen die Bestimmung der PBDD/F nicht beeinflusst.

2.9.3.6 Verfahren zur Bestimmung von PBDD/F in Decabromdiphenylether

In einem Verfahren zur Bestimmung von PBDD/F in DeBDPE werden folgende Aufreinigungsschritte angewendet [54]:

- Kohlesäule AX-21 (Spülen mit Dibrommethan und Benzol/Essigsäureethylester; Rückwärtselution mit Toluol)
- Florisilsäule (Spülen mit Hexan; Elution mit Dichlormethan)
- HPLC mit AX-21 (Spülen mit Dibrommethan, Dibrommethan/Cyclohexan, Dibrommethan/Methanol/Benzol; Rückwärtselution mit Toluol)

Die Wiederfindungsraten für Te- und PeBDDE betragen 64-137 %. Ob eine Übertragung des Analysenschemas auf Proben mit Te- bis NoBDPE möglich ist, kann nicht abgeschätzt werden.

2.9.3.7 Verfahren mit Reversed-Phase-HPLC

Zur Bestimmung von PBDD/F aus mit DeBDPE flammgeschützten Kunststoffen wird folgende Methode angewendet [101]:

- Kohlesäule AX-21 (Spülen mit Dibrommethan und Benzol/Essigsäureethylester; Rückwärtselution mit Toluol)
- gemischt sauer-basische Kieselgelsäule (Elution mit Hexan)
- RP-HPLC (Elution mit Methanol/Wasser)

Die RP-HPLC mit UV-Detektion wird hier gleichzeitig als Bestimmungsmethode verwendet. Eine Abtrennung der PBDPE von Te- und PeBDDE ist hiermit nicht möglich, da diese in gemeinsamen Fraktionen eluieren. Für Hx- bis OBDD/F ist die Methode geeignet.

2.9.3.8 Schnelltestverfahren

Zur schnellen Analyse von einer Vielzahl von Wischproben bei Bränden wird ein Schnellverfahren mit Ultraschallextraktion und einer Aluminiumoxidsäule verwendet [217]. Die Abtrennung der PBDPE ist nicht möglich, da nur eine Aluminiumoxidsäule eingesetzt wird. Die Ultraschallbehandlung zur Probenextraktion zeigt deutlich niedrigere Wiederfindungsraten. Zum Abschätzen der Schadstoffkonzentrationsbereiche ist dieses Verfahren geeignet, es liefert aber keine genauen Werte.

2.9.4 Trenn- und Bestimmungsmethoden für die Quantifizierung der PBDD/F

2.9.4.1 Gaschromatographie

Als Standardbestimmungsverfahren für die PXDD/F wird die hochauflösende Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) verwendet. Mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) werden die PXDD/F-Kongenere aufgetrennt. Auf unpolar belegten GC-Säulen erreicht man eine Trennung der PXDD/F nach ihrem Halogenierungsgrad in ihre einzelnen Homologengruppen. Eine Analyse der verschiedenen Einzelkongenere ist hiermit zumeist nicht möglich. Dies liegt zum einen daran, daß auf unpolaren GC-Säulen zahlreiche Kongenere koeluierten, eine Trennung der Einzelkongenere also nicht erreicht wird, und zum anderen am Fehlen der benötigten Einzelreferenzsubstanzen. Mit Hilfe von Retentionszeitindexberechnungen der möglichen Kongenere wird versucht diesen Mangel an Referenzsubstanzen auszugleichen [132, 133, 205, 218, 219]. Der Retentionszeitindex wird durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer Kohlenwasserstoffmischung erhalten. Dabei werden den einzelnen substituierten Benzolringen in den PXDD/F Teilbeträge am Retentionszeitindex (RI) zugewiesen (Einzelringindex). Eine Korrektur der beobachteten sterischen Beeinflussungen zweier in bestimmter Weise substituierter Benzolringe wird ebenfalls durchgeführt (1,9-Ring-Ring-Wechselwirkung und Phasenwechselwirkung). Die 1,9-Ring-Ring-Wechselwirkung berücksichtigt die Wechselwirkung von Halogenatomen, wenn die Positionen 1 und 9 oder 4 und 6 von Halogenatomen substituiert sind. Sind neben der Position 1 und 9 auch die Positionen 2 und 8 besetzt, werden noch stärkere Wechselwirkungen beobachtet, die ebenfalls in die Korrekturfaktoren einfließen. Ist ein Ring hochsubstituiert, der andere dagegen nicht, wird ein Phasenkorrekturfaktor eingerechnet, der die geringere Wechselwirkung mit der stationären Phase der GC-Säule Rechnung trägt. Durch Addition der Einzelringindices und der Korrekturfaktoren erhält man den RI eines Kongeners, der mit der Retentionszeit korreliert werden kann. Der Einfluß eines Bromatoms auf den Retentionszeitindex beträgt etwa das 1,5fache eines Chloratoms. Ein Unterschied in der Elutionsreihenfolge der PBDD/F im Gegensatz zu den PCDD/F tritt nicht auf. Für die PBCDD/F ist aufgrund

der fast 5.000 existierenden Kongenere eine Bestimmung der 2,3,7,8-substituierten Vertreter wohl ausschließlich über Retentionszeitindexmessungen möglich [27].

Die Beeinflussung der PBDD/F-Analytik durch koeluiierende PBDPE ist auch anhand der Retentionszeitindices aufzeigbar. Beispielsweise betragen die RI von 1,3,4,7,8-, 1,3,4,6,7-, 1,2,3,6,8- und 1,2,4,7,8-PeBDF 3092-3094, der RI eines HxBDPE-Isomers dagegen 3095 [205, 218].

Eine Einzelanalytik aller Kongenere mit Hilfe neun verschiedener GC-Säulen ist für die PCDD/F möglich [220, 221].

2.9.4.2 Massenspektrometrie

Zur Quantifizierung der PBDD/F wird im allgemeinen die Massenspektrometrie verwendet. Die Fragmentbildung wird dabei durch Elektronenstoßionisation (EI) oder chemische Ionisation (CI) angeregt. Die Bestimmungsgrenzen liegen dabei beim eingesetzten System (**Kapitel 3.2.2**) und der Verwendung einer DB-5-Säule und Elektronenstoßionisation bei etwa 1-5 pg/μL für die PCDD/F und M- bis TriBDD/F, 5-50 pg/μL für Te- und PeBDD/F, 100-250 pg/μL für HxBDD/F, 250-500 pg/μL für HpBDD/F und >1 ng/μL für OBDD/F. In einzelnen Fällen kann die Bestimmungsgrenze auch noch höher liegen. Durch Verwendung negativer chemischer Ionisation (NCI) als Anregungsmethode für die Fragmentbildung können diese Bestimmungsgrenzen gesenkt werden.

Eine Unterscheidung der PBDPE von den PBDD/F erfolgt bei der EI durch Kontrolle der Massenspektren der um ein oder zwei Bromatome höher substituierten Analogen. Tritt eine solche Masse auf, wird das Signal nicht den PBDD/F zugeordnet. Bei der NCI unterscheiden sich die PBDPE durch Bildung des bei den PBDD/F nicht beobachteten Fragments (HBr)Br⁻ (intensivstes Ion: m/z = 161) [222]. Bei beiden Bestimmungsmethoden werden mit den PBDPE koeluiierende PBDD/F also nicht berücksichtigt, eine Verfälschung der Ergebnisse ist dadurch möglich. Eine mathematische Korrektur durch Berücksichtigung der mit Standards erhaltenen Fragmentintensitäten ist bei größeren PBDPE-Konzentrationen nicht möglich.

Auch die Verwendung der hochauflösenden Massenspektrometrie und das Ausweichen auf weniger intensive Ionen (z. B. ¹²C₁₂H₄⁷⁹Br₃⁸¹BrO bei TeBDF: m/z = 481,3675 und ¹³C₁-[M-Br] bei PeBDPE: m/z = 481,7108) zur getrennten Bestimmung der PBDD/F und PBDPE ist aufgrund der hohen benötigten Auflösung der Massenspektrometrie nicht möglich [211].

Der Einsatz der positiven chemischen Ionisation (PCI) zeigt eine deutliche Verringerung der Empfindlichkeit um einen Faktor 100 oder mehr, ist also erwartungsgemäß nicht zur Analytik der PBDD/F geeignet [205].

Mit Hilfe eines Computers können weitere mögliche Substanzen, die gleiche Molekül- oder Fragmentationen besitzen, und so die PXDD/F-Bestimmung eventuell beeinträchtigen, berechnet werden [223, 224]. Beispielsweise können die Molekülionenspuren von TeCDF ($m/z = 303,9$ und $305,9$) durch Monobromdithian, Tetrachlorbiphenyl und zahlreiche andere Substanzen gestört werden.

2.9.4.3 GC/ECD

Da mit Hilfe der GC/ECD keine Unterscheidung der PBDD/F von den PBDPE möglich ist, werden bei der Bestimmung von PBDD/F mit GC/ECD noch höhere Anforderungen an das Clean-up gestellt. Eventuell ist aber aufgrund der mit steigendem Bromierungsgrad zunehmenden Empfindlichkeit des Elektroneneinfangdetektors eine Erniedrigung der Bestimmungsgrenze bei den höherbromierten Vertretern zu erreichen.

2.9.4.4 GC/FTIR

Als Detektionsmethode kommt auch die Gaschromatographie mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (GC/FT-IR) in Betracht. Hierbei werden als Nachteil noch hohe Nachweisgrenzen beobachtet, eine isomerenspezifische Bestimmung der PBDD/F ist aber aufgrund der unterschiedlichen IR-Spektren prinzipiell möglich [225, 226, 227].

2.9.4.5 HPLC

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion kommt auch als Detektionsmethode in Frage. Die Trennleistung der HPLC erreicht jedoch nicht die der Gaschromatographie. Die in Kapitel 2.9.2.8 dargestellten Einschränkungen bezüglich der Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F gelten auch hier. Weiterhin ist die UV-Detektion nicht spezifisch. Für die Quantifizierung höherbromierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane ist die HPLC aufgrund der niedrigen Bestimmungsgrenzen einsetzbar. Eine isomerenspezifische Detektion wird aufgrund der geringen Unterschiede der UV-Spektren nicht erwartet. Beim Einsatz der HPLC-MS-Kopplung treten die gleichen Probleme wie bei der GC-MS-Kopplung auf.

2.10 Gesetzliche Grundlagen

In der Bundesrepublik Deutschland legt die Chemikalienverbotsverordnung die Grenzwerte für die polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane fest [228]. Dabei dürfen in Handelsprodukten folgende Gehalte an PBDD/F nicht überschritten werden:

- Summe aus 2,3,7,8-TeBDD, 1,2,3,7,8-PeBDD, 2,3,7,8-TeBDF, 2,3,4,7,8-PeBDF
< 1 µg/kg
- Summe aus 1,2,3,4,7,8-HxBDD, 1,2,3,7,8,9-HxBDD, 1,2,3,6,7,8-HxBDD, 1,2,3,7,8-PeBDF
< 5 µg/kg.
- Die Grenzwerte für die PCDD/F sind zusätzlich einzuhalten.

In den USA existieren ähnliche Vorschriften. Besondere Beachtung findet dort der „Toxic Substances Control Act“ (TSCA), der das Inverkehrbringen von potentiell PXDD/F-enthaltenen Substanzen regelt [52, 53, 229-233]. Dabei stehen folgende Stoffe für die PBDD/F unter Beobachtung:

- Tetrabrombisphenol-A und Derivate (TBBP-A-bisethoxylat, TBBP-A-allylether, TBBP-A-bis-2,3-dibrompropylether, TBBP-A-bismethylether, TBBP-A-diacrylat)
- Tetrabrombisphenol-B
- polybromierte Diphenylether (Decabromdiphenylether, Octabromdiphenylether, Pentabromdiphenylether)
- bromierte Phenole und Derivate (Pentabromphenol, 2,3,6-Tribromphenol, 2,4,6-Tribromphenol, 2,4-Dibromphenol, 4-Brom-2,5-dichlorphenol, 2,6-Dibrom-4-nitrophenol)
- sonstige bromhaltige Substanzen: (3,4',5-Tribromsalicylanilid, 1,2-Bis(tribromphenoxy)ethan, Tetrabromkatechol, 3,5-Dibromsalicylanilid).

Außerdem werden alle Prozesse beobachtet, bei denen die folgenden PBDD/F-Precursor verwendet werden: Pentabrommethylbenzol, 1,2,3,4,5-Pentabrom-6-chlorcyclohexan, o-Bromphenol, 1,3,5-Tribrombenzol, p-Dibrombenzol, Brombenzol und 2,5-Dibromnitroanilin.

3. Material und Methoden

3.1 Verwendete Chemikalien

3.1.1 Lösungsmittel

Cyclohexan	ultra resi-analyzed für die Rückstandsanalytik
Dichlormethan	Baker, Deventer, Niederlande
Essigsäureethylester (Ethylacetat)	
Hexan (Hexan)	
Heptan (Heptan)	
Methanol	
2,2,4-Trimethylpentan (iso-Octan)	
Toluol	
Diethylether	nanograde für die Rückstandsanalytik Promochem, Wesel

3.1.2 Adsorbentien

basisches Aluminiumoxid	Alumina B - Super I, ICN Biomedicals, Eschwege
saures Aluminiumoxid	Alumina A - Super I, ICN Biomedicals, Eschwege
Celite	Celite 545, Korngröße 0,01-0,04 mm, Merck, Darmstadt
Florisil	zur Rückstandsanalyse, 60-100 mesh ASTM, Merck, Darmstadt
Koksstaub	Rheinbraun Brennstoff GmbH, Köln
Kieselgel	Silica 63-200, 60 A, ICN Biomedicals, Eschwege

3.1.3 Dünnschichtchromatographiearten

Aluminiumoxid	POLYGRAM® ALOX N/UV ₂₅₄ -Fertigfolie, 0,2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator, Machery-Nagel, Düren
Kieselgel	POLYGRAM® SIL G/UV ₂₅₄ -Fertigfolie, 0,25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, Machery-Nagel, Düren

3.1.4 Referenzchemikalien

Polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Monobromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,7/2,8-Dibromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7-Tribromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,7-Dibromdibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7-Tribromdibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

Campro Scientific,

Veenendaal, Niederlande

2,3,7,8-Tetrabromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7,8-Tetrabromdibenzo-p-dioxin ($^{13}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,7,8-Pentabromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,4,7,8-Hexabromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,6,7,8-Hexabromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,7,8,9-Hexabromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

Octabromdibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7,8-Tetrabromdibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7,8-Tetrabromdibenzofuran ($^{13}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,7,8-Pentabromdibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,4,7,8-Pentabromdibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,4,7,8-Hexabromdibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,4,6,7,8-Heptabromdibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

1,2,3,4-Tetrachlordibenzo-p-dioxin ($^{13}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin bis Octachlordibenzo-p-dioxin ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin bis Octachlordibenzo-p-dioxin ($^{13}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran bis Octachlordibenzofuran ($^{12}\text{C}_{12}$, 99 %)

2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran bis Octachlordibenzofuran ($^{13}\text{C}_{12}$, 99 %) Promochem, Wesel

Polychlorierte Biphenyle

PCB-Mix:

PCB 28 (2,4,4'-Trichlorbiphenyl)

PCB 31 (2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl)

PCB 52 (2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl)

PCB 118 (2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl)

PCB 138 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl)

PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl)

Promochem, Wesel

Polybromierte Diphenylether und Biphenyle (Gemische technischer Flammschutzmittel)

Bromkal 70 5-DE (Tetra-/Pentabromdiphenylether)

Bromkal 79 8-DE (Octa-/Nonabromdiphenylether)

Bromkal 82 0-DE (Decabromdiphenylether)

Promochem, Wesel

DOW FR-250 (Bromierte Biphenyle)

Amchro, Sulzbach

Polychlorierte Diphenylether

3,3',4,4'-Tetrachlordiphenylether

3,3',4,4',6-Pentachlordiphenylether

Decachlordiphenylether

Ultra Scientific, Kingstown, USA

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK-Mix nach EPA-610 [234]:

Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren,

Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren,

Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthren,

Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren,

Benzo[ghi]perylene, Dibenzo[ah]-anthracen

Hewlett Packard, Böblingen

Halogenierte Benzole

1,4-Dibrombenzol

1,3,5-Tribrombenzol

1,2,4,5-Tetrabrombenzol

Hexabrombenzol

Aldrich, Heidenheim

Dichlorbenzol

Supelco, Bad Homburg

Tri- bis Hexachlorbenzol

Amchro, Sulzbach

3.1.5 Sonstige Chemikalien

Natronlauge (1 mol/L)

Riedel-de Haen, Seelze

Natriumsulfat, wasserfrei zur Analyse

Merck, Darmstadt

Schwefelsäure (95-97 %) zur Analyse

Merck, Darmstadt

3.1.6 Verwendete GC-Säulen

DB-1 15 m · 0,25 mm Innendurchmesser (ID); 0,1 µm Film

DB-1 30 m · 0,25 mm ID; 0,25 µm Film

DB-1 HT 30 m · 0,25 mm ID; 0,1 µm Film

DB-5 MS 30 m · 0,25 mm ID; 0,25 µm Film

DB-5 30 m · 0,25 mm ID; 0,25 µm Film

DB-5 HT 30 m · 0,25 mm ID; 0,1 µm Film

DB-17 20 m · 0,18 mm ID; 0,18 µm Film

DB-1701 60 m · 0,32 mm ID; 1,0 µm Film

DB-1701 15 m · 0,32 mm ID; 1,0 µm Film

DB-Dioxin 60 m · 0,25 mm ID; 0,15 µm Film

DB-Dioxin 15 m · 0,25 mm ID; 0,15 µm Film;

J & W Scientific, Folsom, Kanada

Stabilwax-DA 15 m · 0,25 mm ID; 0,1 µm Film;

Restek, Bellefonte, USA

CP-SIL 88 60 m · 0,25 mm ID; 0,2 µm Film;

CP-SIL 88 15 m · 0,25 mm ID; 0,2 µm Film;

Chrompack, Middelburg, Niederlande

HT-8 10 m · 0,25 mm ID; 0,25 µm Film;

SGE, Ringwood, Australien

3.2 Allgemeine Geräteparameter

3.2.1 GC/ECD

Die GC/ECD-Messungen werden mit Hilfe eines Gaschromatographen 5890 Series II der Firma Hewlett Packard mit Elektroneneinfangdetektor durchgeführt. Dabei werden GC-Säulen der Typen DB-1 und DB-5 mit jeweils 1 m unbelegter Säule (Retentiongap) und Helium 4.6 als Trägergas verwendet. Weiterhin wird eine 5 m lange Retentiongap ohne GC-Säule untersucht.

Die Probenaufgabe erfolgt mittels On-Column-Injektion und einem Injektionsvolumen von 1 µL. Die Meßparameter sind in **Tabelle 11** dargestellt.

Tabelle 11: GC/ECD-Meßparameter

Injektor	80 °C; 100 °C/min; 300 °C
GC-Ofen	80 °C (1 min); 30 °C/min; 200 °C; 10 °C/min; 300 °C; 70 min
Trägergasfluß Retentiongap 5 m	4,8 mL/min
Gesamtgasfluß Retentiongap 5 m	41 mL/min
Trägergasfluß DB-1	1,05 mL/min
Hilfsgasfluß DB-1	46 mL/min
Trägergasfluß DB-5	1,12 mL/min
Hilfsgasfluß DB-5	41 mL/min

3.2.2 Parameter bei den GC/MS-Messungen mit Elektronenstoßionisation

Das GC/MS-System für die Messungen mit Elektronenstoßionisation bei 70 eV besteht aus einem Gaschromatographen 5890 Series II und einem Quadrupol-Massenspektrometer 5970 der Firma Hewlett Packard. Als Trägergas wird Helium 4.6 mit einer Flußrate von 0,7 mL/min verwendet.

Die Probe wird splitlos mit einem Kaltaufgabesystem KAS-2 der Firma Gerstel und dem Injektor-temperaturprogramm: 80 °C; 12 °C/s.; 300 °C; 120 s; 12 °C/s.; 350 °C; 120 s aufgegeben. Das Injektionsvolumen beträgt 2 µL.

Die jeweiligen Temperaturprogramme für die verwendeten GC-Säulen sind in **Tabelle 12** dargestellt. Abweichungen von diesen Programmen bei einzelnen Versuchen werden dort beschrieben.

Die Chromatogramme werden im SIM-Modus (selected ion monitoring) mit den in **Tabelle 13 bis Tabelle 15 in Kapitel 3.2.4** aufgelisteten Ionenspuren aufgenommen.

Einige Messungen werden im Full-Scan-Modus durchgeführt, wobei der Massenbereich von 50 bis 800 relativen Atommassen abgedeckt wird.

Tabelle 12: Meßparameter für die GC/MS-EI-Messungen

GC-Säule	Säulenkopfdruck (10 ⁵ Pa)	Temperaturprogramm
DB-1; 15 m	0,45	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 200 °C; 10 °C/min.; 300 °C; 20 min.
DB-1 HT; 30 m	0,45	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 200 °C; 10 °C/min.; 300 °C; 35 min. (bis 380 °C)
DB-5; 30 m	0,55	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 200 °C; 10 °C/min.; 300 °C; 35 min. (oder 320 °C)
DB-5 HT; 30 m	0,55	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 200 °C; 10 °C/min.; 300 °C; 35 min. (bis 380 °C)
DB-17; 20 m	1,35	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 180 °C; 5 °C/min.; 250 °C; bis 125 min.
DB-1701; 60 m	0,55	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 180 °C; 5 °C/min.; 280 °C; bis 95 min.
DB-1701; 30 m	0,55	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 180 °C; 5 °C/min.; 280 °C; bis 95 min.
DB-Dioxin; 60 m	1,25	80 °C (1 min.); 20 °C/min.; 180 °C; 2 °C/min.; 250 °C; bis 140 min.
DB-Dioxin; 15 m	0,5	80 °C (1 min.); 20 °C/min.; 180 °C; 2 °C/min.; 250 °C; bis 90 min. (Test bis 300 min.)
Stabilwax DA; 15 m	0,2	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 180 °C; 3 °C/min.; 240 °C; bis 95 min.
CP-SIL 88; 60 m	1,35	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 180 °C; 3 °C/min.; 240 °C; bis 140 min.
CP-SIL 88; 15 m	0,5	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 180 °C; 3 °C/min.; 240 °C; bis 125 min.
HT-8; 10 m	0,5	80 °C (1 min.); 30 °C/min.; 200 °C; 10 °C/min.; 350 °C; 40 min.

3.2.3 Geräteparameter bei den GC/MS-NCI-Messungen

Die Messungen mit negativer chemischer Ionisation werden mit einem Gaschromatographen 3400 der Firma Varian und einem Quadrupol-Massenspektrometer Finnigan SSQ 70-700 durchgeführt. Als Trägergas wird Helium 4.6 mit einer Flußrate von 1 mL/min verwendet. CI-Gas ist Methan mit einem Quellendruck von 66 Pa (0,5 Torr) bei einer Quellentemperatur von 120 °C.

Die Probe wird mit einem Kaltaufgabesystem KAS-3 der Firma Gerstel splitlos mit einem Volumen von 1 µL aufgegeben. Als GC-Säulen werden DB-1 HT und DB-5 verwendet.

Zum Nachweis der PBDD/F werden Messungen im SIM-Modus (Selected ion monitoring) mit den Molekülionen gemäß **Tabelle 13 in Kapitel 3.2.4** sowie den Brommassen $m/z = 79$ und $m/z = 81$ herangezogen. Die Unterscheidung der PBDPE von den PBDF geschieht mit Hilfe des Fragmentions $(\text{HBr})\text{Br}^-$ mit den Massen $m/z = 159$ und $m/z = 161$, die nur bei den PBDPE beobachtet werden [222].

3.2.4 Kriterien zur Identifizierung der untersuchten Substanzen mit GC/MS

Zur Signalzuordnung einer Substanz mittels GC/MS müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

- Die Retentionszeit liegt im entsprechenden Retentionszeitbereich der Referenzsubstanzen.
- Die Retentionszeiten beider in **Tabelle 13 bis Tabelle 15** für jede Substanz aufgelisteten Massenspuren dürfen sich für ein Signal in ihrem Maximum nicht um mehr als 1 Sekunde unterscheiden.
- Die Verhältnisse der beiden Massenspuren eines Signals darf um nicht mehr als 15 % von dem theoretischen Verhältnis abweichen.
- Bei der Identifizierung und Quantifizierung der PBDD/F dürfen die Massenspuren der um ein oder zwei Bromatome höher substituierten Diphenylether nicht beide gleichzeitig auftreten, da es sich sonst bei dem Signal vermutlich um ein Fragmentation der PBDPE handelt.

Tabelle 13: Verwendete Massenspuren und Intensitäten der PBDD/F

Substanz	Masse 1 (m/z)	Masse 2 (m/z)	Verhältnis Masse 1/Masse 2
MBDD	262,0	264,0	1,02
DiBDD	339,9	341,9	0,51
TriBDD	419,8	421,8	1,02
¹² C-TeBDD	499,7	501,7	0,68
¹³ C-TeBDD	511,7	513,7	0,68
PeBDD	577,6	579,6	1,02
HxBDD	655,5	657,5	0,77
HpBDD/OBDD	733,4	735,4	0,62
	735,4	737,4	1,02
MBDF	246	248	1,02
DiBDF	323,9	325,9	0,51
TriBDF	403,8	405,8	1,02
¹² C-TeBDF	481,7	483,7	0,68
	483,7	485,7	1,54
¹³ C-TeBDF	493,7	495,7	0,68
	495,7	497,7	1,54
TeBDF	561,6	563,6	1,02
HxBDF	639,5	641,5	0,77
HpBDF/OBDF	719,4	721,4	1,02

Tabelle 14: Verwendete Massenspuren und Intensitäten der PBDPE und PBB

Substanz	Masse 1 (m/z)	Masse 2 (m/z)	Verhältnis Masse 1/Masse 2
TeBDPE	481,7	483,7	0,26
	483,7	485,7	0,68
PeBDPE	561,6	563,6	0,51
	563,6	565,6	1,02
HxBDPE	639,5	641,5	0,42
HpBDPE	719,4	721,4	0,62
	721,4	723,4	1,02
OBDPE	641,5	643,5	1,36
NoBDPE	719,4	721,4	1,02
DeBDPE	400,7	401,7	2,00
OBB	783,4	785,4	0,81
NoBB	782,4	784,4	0,81

Aufgrund des auf 800 relative Atommasseneinheiten begrenzten GC/MS-Systems werden für OBDD/F und O- bis DeBDPE nicht die Molekülonen, sondern die Fragmentionen zur Qualifizierung und Quantifizierung herangezogen.

Tabelle 15: Verwendete Massenspuren und Intensitäten der PCDD/F

Substanz	Masse 1 (m/z)	Masse 2 (m/z)	Verhältnis Masse 1/Masse 2
¹² C-TeCDD	319,9	321,9	0,76
¹³ C-TeCDD	331,9	333,9	0,76
¹² C-PeCDD	353,9	355,9	0,61
¹³ C-PeCDD	365,9	367,9	0,61
¹² C-HxCDD	389,9	391,9	1,24
¹³ C-HxCDD	401,9	403,9	1,24
¹² C-HpCDD	421,8	423,8	0,44
¹³ C-HpCDD	433,8	435,8	0,44
¹² C-OCDD	457,7	459,7	0,89
¹³ C-OCDD	469,7	471,7	0,89
¹² C-TeCDF	303,9	305,9	0,76
¹³ C-TeCDF	315,9	317,9	0,76
¹² C-PeCDF	337,9	339,9	0,61
¹³ C-PeCDF	349,9	351,9	0,61
¹² C-HxCDF	371,8	373,8	0,51
¹³ C-HxCDF	383,8	385,8	0,51
¹² C-HpCDF	407,8	409,8	1,05
¹³ C-HpCDF	419,8	421,9	1,05
¹² C-OCDF	441,7	443,7	0,89
¹³ C-OCDF	453,7	455,7	0,89

3.2.5 Kriterien zur Quantifizierung der untersuchten Substanzen

Die Quantifizierung der untersuchten Realproben erfolgt, wenn nicht anders angegeben, bei 2,3,7,8-TeBDD und 2,3,7,8-TeBDF mittels Isotopenverdünnungsmethode [213, 235] durch Vergleich mit dotierten ^{13}C -markierten Standards nach folgender Gleichung, aus der die Konzentration c der Meßlösung berechnet wird:

$$c \text{ (Probenlösung)} = \frac{\sum \text{Signalfläche beider Massenspuren (Probe)} \cdot c (^{13}\text{C} - \text{Standard})}{\sum \text{Signalfläche beider Massenspuren } (^{13}\text{C} - \text{Standard})}$$

Für die restlichen PBDD/F und die anderen Substanzen sowie bei allen Versuchen zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der einzelnen Clean-up-Schritte wird eine Quantifizierung mit externer Kalibrierung unter Verwendung von ^{13}C -markiertem 1,2,3,4-TeCDD als internem Standard eingesetzt. Dabei erfolgt die Quantifizierung durch Vergleich des relativen Responsefaktors (RRF) der Probe mit den entsprechenden der Kalibriergeraden, woraus sich die Konzentration der Meßlösung ergibt:

$$\text{RRF} = \frac{\sum \text{Signalfläche beider Massenspuren der Probe (bzw. des Kalibrierstandards)}}{\sum \text{Signalfläche beider Massenspuren des internen Standards}}$$

Die Gehalte in der Probe werden aus den Konzentrationen der Meßlösungen nach folgender Gleichung bestimmt:

$$c \text{ (Probe in ng/kg)} = \frac{c \text{ (Meßlösung in pg/}\mu\text{L)} \cdot \text{Volumen (Meßlösung in } \mu\text{L)}}{\text{eingesetzte Probenmenge (in g)}}$$

Die Nachweisgrenzen ergeben sich aus der korrespondierenden Konzentrationen der dreifachen Signalthöhe des Grundrauschens, die Bestimmungsgrenzen aus der zehnfachen.

3.2.6 Quantifizierung der PBDPE

Bei der Quantifizierung der PBDPE werden die entsprechenden Gewichtsanteile der einzelnen Homologen bei der Erstellung der Kalibriergeraden berücksichtigt. Die Zusammensetzung der technischen Flammschutzmittel zeigt **Tabelle 16**.

Tabelle 16: Zusammensetzung der PBDPE-haltigen technischen Flammschutzmittel

technisches Flammschutzmittel	Bestandteile	Gewichtsanteil [%]
Bromkal 70 5-DE	TeBDPE	37
	PeBDPE	58
	HxBDPE	5
Bromkal 79 8-DE	HpBDPE	17
	OBDE	21
	NoBDPE	36
	DeBDPE	26
Bromkal 82 0-DE	DeBDPE	100

Eine exakte Quantifizierung der PBDPE in den Realproben ist nicht erfolgt, da alle bestimmten Konzentrationen der PBDPE weit größer als die höchstkonzentrierteste Standardlösung sind. Eine Verdünnung ist nicht möglich, da alle Lösungen zur Bestimmung der PBDD/F möglichst stark angereichert sein sollen. Die angegebenen Gehalte sind deshalb nur extrapoliert. Da aber in dieser Arbeit nur die Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F interessiert und auf eine Angabe der totalen Gehalte deshalb verzichtet werden kann, reichen diese Näherungen zur Abschätzung der PBDPE-Gehalte aus.

3.3 Untersuchungen zur Gaschromatographie und Massenspektrometrie

3.3.1 Trennleistung der GC-Säulen und Einfluß auf die isomerenspezifische Analyse der PBDD/F

In Ermangelung vorhandener Standards werden ein PBDF und Hx/HpBDPE enthaltender Rückstell-extrakt eines Fernseherbrandrückstandes sowie zwei Proben eines PBDD/F-haltigen Staubes untersucht. Die Anzahl der auftretenden PBDD/F-Kongenere sowie die Retentionszeitbereiche der PBDD/F und der PBDPE werden bestimmt.

Dazu werden die Massenspuren der PBDD/F über die gesamte Meßdauer aufgenommen. Die Retentionszeitbereiche werden anschließend auf die Bereiche eingeschränkt, in denen tatsächlich die beiden Massenspuren einer Homologengruppe auftreten. Die Signale in den Bereichen werden integriert und jedes Signal auf das Vorkommen der um ein oder zwei Bromatome höhersubstituierten PBDPE überprüft. Beim Auftreten beider Massenspuren der höhersubstituierten PBDPE werden diese verworfen. Alle Signale, bei denen das Massenverhältnis der beiden Massenspuren um mehr als 15 % vom theoretischen Verhältnis abweicht, werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Beim Auftreten mehrerer Signale, die nicht einzeln integriert werden können, wird die Anzahl der Signalspitzen als Isomerenanzahl angesehen.

Weiterhin wird ein 500 pg/ μ L PBDD/F-Standard zur Abschätzung der Detektionsgrenzen gemessen. Als GC-Säulen werden DB-1, DB-5, DB-17, DB-1701, DB-Dioxin, HT-8, CP-SIL 88 und Stabilwax-DA untersucht. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Massenspektrometrie mit Elektronenstoßionisation. Die Ergebnisse sind in **Kapitel 4.1.1** dargestellt.

3.3.2 Einfluß der maximalen GC-Elutionstemperatur auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F

PBDD/F-Standards mit Konzentrationen von 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 und 500 pg/ μ L werden auf Säulen der Typen DB-1 HT und DB-5 HT bei ansonsten gleichen Temperaturprogrammen mit den Maximaltemperaturen 300, 320, 340, 360 und 380 °C gemessen. Die Detektionsgrenzen werden mit GC/MS ermittelt. Die Resultate zeigt **Kapitel 4.1.2**.

3.3.3 Einfluß der Säule auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F

Um den Einfluß der unterschiedlichen GC-Säulen auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F darzustellen, sind die Messungen aus **Kapitel 3.3.2** ebenfalls geeignet. Allerdings werden dann die unterschiedlichen Säulen bei gleicher GC-Elutionstemperatur miteinander verglichen. Gleiche Messungen werden mit Säulen der Typen DB-1, DB-5 und DB-17 durchgeführt. Außerdem werden GC/ECD-Messungen mit Säulen der Typen DB-1, DB-5 sowie einer unbelegten Säule (Retentiongap) vorgenommen. Dabei werden mit Einzelstandards der PBDD/F, Brombenzole, Hexa- und Octabrombiphenyl und DeBDPE der Konzentration 5 ng/µL die Signalintensitäten bestimmt. Meßergebnisse und Diskussion sind in **Kapitel 4.1.3** zu finden.

3.3.4 Einfluß des Detektors auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F

Die in **Kapitel 3.3.3** beschriebenen Versuche werden zur Bestimmung des Einflusses des Detektionssystems auf die Empfindlichkeiten der verschiedenen PBDD/F-Homologen verwendet. Weiterhin werden Full-Scan-Messungen mit PBDD/F-Einzelstandards auf den Säulen DB-1 und DB-5 durchgeführt und die Signalintensitäten bestimmt. Die Ergebnisse gleicher Säulen bei verschiedenen Detektoren (ECD und MS) werden miteinander verglichen. Die Resultate sind in **Kapitel 4.1.4** aufgezeigt.

3.3.5 Einfluß des Injektionssystems auf die Nachweisempfindlichkeit der PBDD/F

Das Kaltaufgabesystem (KAS) wird mit verschiedenen Glasverdampferrohren (Insertliner) bestückt:

- glatter Insertliner
- Insertliner mit Verwirbelungseinstichen
- Insertliner mit silanisierter Glaswolle gefüllt.

Damit werden PBDD/F-Standardlösungen der Konzentrationen 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 und 500 pg/µL gemessen und die Detektionsgrenzen bestimmt. Die Meßdaten und deren Auswertung sind in **Kapitel 4.1.5** beschrieben.

3.4 Untersuchungen zu den einzelnen Aufreinigungsschritten

Um die Eignung der verschiedenen Adsorptionssäulen zu überprüfen, werden zuerst Fraktionierungen mit Standardlösungen bei verschiedenen Adsorptionsmittelmengen durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgt mit GC/MS auf einer DB-5-Säule. Die erhaltenen Ergebnisse werden dann auf die Realproben angewendet (**Kapitel 3.5**). Für die einzelnen Säulen sind jeweils die Gesamtlösungsmittelmengen, die auch in den Versuchen zur Bestimmung der Wiederfindungsraten verwendet werden, angegeben. Auf speziell untersuchte Teilfraktionen wird bei der Darstellung der Ergebnisse eingegangen.

3.4.1 Konditionierung und Vorbereitung der Adsorbentien

Die Adsorbentien werden vor der Verwendung wie folgt konditioniert und angesetzt:

Alumina A:	24 Stunden bei 190 °C trocknen
Alumina B:	keine Konditionierung
Florisil:	3 Stunden bei 180 °C trocknen
Florisil mit Wasser:	Konditioniertes Florisil wird in folgenden Mengen mit Reinstwasser versetzt und durch Schütteln homogenisiert: <ul style="list-style-type: none"> - 1 Gew.-% Wassergehalt: 49,5 g Florisil und 0,5 ml Reinstwasser - 2 Gew.-% Wassergehalt: 49,0 g Florisil und 1,0 ml Reinstwasser - 3 Gew.-% Wassergehalt: 48,5 g Florisil und 1,5 ml Reinstwasser - 5 Gew.-% Wassergehalt: 47,5 g Florisil und 2,5 ml Reinstwasser
Kieselgel:	3 Stunden bei 180 °C trocknen
saures Kieselgel:	56 g konditioniertes Kieselgel werden mit 44 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch Schütteln homogenisiert
basisches Kieselgel:	67 g konditioniertes Kieselgel werden mit 33 g 1 N Natriumhydroxidlösung versetzt und durch Schütteln homogenisiert
Braunkohlekoks/Kieselgel:	1 g Braunkohlekoks wird mit 10 g konditioniertem Kieselgel vermischt
Braunkohlekoks/Celite:	0,54 g Braunkohlekoks wird mit 6,2 g Celite 545 vermischt und 6 Stunden bei 130 °C konditioniert

3.4.2 Standardlösungen

Bei den Dotierungsversuchen werden folgende Mischungen verwendet:

PBDD/F: MBDD, 2,7/2,8-DiBDD, 2,3,7-TriBDD, 2,3,7,8-TeBDD, 1,2,3,7,8-PeBDD,
1,2,3,4,7,8-HxBDD, OBDD, 2,7-DiBDF, 2,3,7-TriBDF, 2,3,7,8-TeBDF,
1,2,3,7,8-PeBDF, 2,3,4,7,8-PeBDF, 1,2,3,4,7,8-HxBDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF

PCDD/F: Gemisch aller 2,3,7,8-substituierten PCDD/F

FSM: Flammenschutzmittelgemisch aus Bromkal 70-5-DE (Te/PeBDPE), Bromkal 79-8-DE (O/NoBDPE), Bromkal 82-0-DE (DeBDPE) und DOW FR-250 (O/NoBB)

PCDPE: Gemisch aus TeCDPE, PeCDPE und DeCDPE

PCB: PCB-Gemisch nach EPA 610

CB: Gemisch aus Mono- bis Hexachlorbenzol

Die im folgenden angegebenen Gehalte gelten für jede Einzelsubstanz. Bei den Flammenschutzmitteln beziehen sie sich auf jedes der vier eingesetzten technischen Gemische.

3.4.3 Lichtausschluß und Lagerung der Proben

Alle Versuche werden zur Verhinderung des photochemischen Abbaus der PBDD/F unter Lichtausschluß durchgeführt. Dazu werden alle verwendeten Glaskolben und Glassäulen mit Aluminiumfolie umwickelt. Die Lagerung der aufgereinigten Proben erfolgt bis zur Messung im Gefrierschrank bei -18 °C oder kurzfristig im Kühlschrank.

3.4.4 Dotierung der Proben und Vorbereitung zur Messung nach dem Clean-up

Bei den Untersuchungen zur Verteilung der Substanzen in den einzelnen Fraktionen werden 100 ng PBDD/F, 50 ng PCDD/F und 20.000 ng Flammenschutzmittelmix dotiert. Abweichungen sind gesondert genannt. Bei den Bestimmungen der Gesamtwiederfindungsraten erfolgt die Dotierung der PCDD/F abweichend von den anderen Versuchen nur mit 5 ng.

Nach der Aufreinigung werden die eingengten Eluate im Stickstoffstrom zur Trockene abgeblasen und in 100 µL 50 pg/µL 1,2,3,4-¹³C₁₂-TeCDD in iso-Octan aufgenommen. Die Bestimmung der Konzentrationen und Wiederfindungsraten erfolgt mittels GC/MS unter Verwendung einer DB-5-GC-Säule.

3.4.5 Aluminiumoxidsäule

Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Durchmesser wird mit etwas Watte, 20 g Alumina B Super I und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt [201]. Die Konditionierung erfolgt mit 100 mL Heptan. Nach dem Auftragen der Probe in 2-10 mL oder des Dotierstandards erfolgt die Elution mit 200 mL Heptan, 200 mL Heptan/Dichlormethan 98:2 und 150 mL Heptan/Dichlormethan 1:1. Die dritte Fraktion enthält die PXDD/F. Die Darstellung und Diskussion der Meßdaten erfolgt in **Kapitel 4.2.1**.

3.4.6 Dünnschichtchromatographieversuche zum Lösungsmittlersatz

Um den möglichen Ersatz der umweltrelevanten Lösungsmittel Hexan und Dichlormethan durch Heptan und Essigsäureethylester zu überprüfen, werden dünnschichtchromatographische Vorversuche durchgeführt. Hierzu werden die Retentionsfaktoren (R_F -Werte) von PBDD/F, PCDD/F, FSM-Mix, PCB-Mix, PAK-Mix, PCDPE-Mix, CB-Mix und HCB mittels UV-Detektion bei 254 nm und 366 nm bestimmt. Die Lösungsmittel Hexan, Heptan, Heptan/Dichlormethan 98:2, Heptan/Dichlormethan 1:1, Heptan/Essigsäureethylester 99:1 und Heptan/Essigsäureethylester 9:1 werden bei der Verwendung von Aluminiumoxiddünnschichtkarten untersucht. Bei den Kieselgeldünnschichtkarten werden nur Hexan und Heptan verglichen. Die Resultate sind in **Kapitel 4.2.2** beschrieben.

3.4.7 Modifizierte Aluminiumoxidsäule

Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Durchmesser wird mit etwas Watte, 20 g bzw. 25 g Alumina B Super I und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt. Die Konditionierung erfolgt mit 100 mL Heptan [207, 208]. Die Säule wird dotiert und mit 100 mL Heptan/Essigsäureethylester 99:1 und 100 mL bzw. 180 mL Heptan/Essigsäureethylester 9:1 eluiert. Nach Einengen auf etwa 1 mL wird die Probe weiter aufgereinigt. Die Ergebnisse zeigt **Kapitel 4.2.3**.

3.4.8 Mini-Aluminiumoxidsäule

2,5 g Alumina B Super I werden in eine mit einem Wattepfropfen verschlossenen Glassäule von 30 cm Länge und 0,6 cm Innendurchmesser mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet [201]. Nach der Konditionierung mit 10 mL Heptan wird die Probe oder Dotierlösung in 1-3 mL Lösungsmittel aufgetragen. Zur Elution werden 40 mL Heptan/Dichlormethan 98:2 und 25 mL Heptan/Dichlormethan 1:1 verwendet, wobei die zweite Fraktion die PXDD/F enthält. Die Wiederfindungsraten und die Verteilung in den einzelnen Fraktionen werden in **Kapitel 4.2.4** dargestellt.

3.4.9 Modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

Eine Glassäule von 30 cm Länge und 0,6 cm Innendurchmesser wird mit Watte, 2,5 g bzw. 4 g Alumina B Super I und 2 g wasserfreiem Natriumsulfat befüllt [207, 208]. Der Konditionierung mit 10 mL Heptan folgt die Dotierung. Eluiert wird mit 20 mL Heptan/Essigsäureethylester 99:1 und 35 mL Heptan/Essigsäureethylester 9:1. Die Ergebnisse zeigt **Kapitel 4.2.5**.

3.4.10 Gemischte Kieselgelsäule

In eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Durchmesser werden etwas Watte, 2 g konditioniertes Kieselgel, 5 g basisches Kieselgel, 2 g konditioniertes Kieselgel, 10 g saures Kieselgel, 2 g konditioniertes Kieselgel und 10 g wasserfreies Natriumsulfat gefüllt [201]. Die Konditionierung erfolgt mit 80 mL Heptan. Nach dem Auftragen der Probe oder der Dotierlösung wird mit 250 mL Heptan eluiert. Das Eluat wird auf etwa 1 mL eingeeengt und weiterverwendet. Die Erläuterung der Resultate erfolgt in **Kapitel 4.2.6**.

3.4.11 Kieselgelrückflußbehandlung

In einem 250 mL-Rundkolben, der 25 g saures Kieselgel und etwa 100 mL Hexan enthält, wird die Probe 20 Minuten unter Rückfluß gekocht [207]. Nach Abkühlung wird das Hexan abfiltriert, der Rückstand zweimal mit etwa 30 mL Hexan gewaschen und die kombinierten Extrakte auf etwa 1 mL eingeeengt und weiterverarbeitet. Die Auswertung der Untersuchungen wird in **Kapitel 4.2.7** diskutiert.

3.4.12 Braunkohlekoks/Kieselgelsäule

500 mg Braunkohlekoks/Kieselgel 1:10 werden in eine mit Wasser temperierbare, auf beiden Seiten mit Watte verschlossene Glassäule gefüllt (**Abbildung 13**) [207, 208]. Nach Aufgabe der Probe oder des Dotierstandards wird mit 15 mL Essigsäureethylester gewaschen. Die Säule wird umgedreht, mit Wasser auf 70 °C temperiert und zweimal mit je 5 mL heißem Toluol rückwärts eluiert. Weiterhin werden Versuche mit 5 mL und 10 mL Essigsäureethylester als Spüllösung durchgeführt. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten werden die Essigsäureethylesterfraktion und die Toluolfraction analysiert. Die Darstellung und Erläuterung der Meßdaten erfolgt in **Kapitel 4.2.8**.

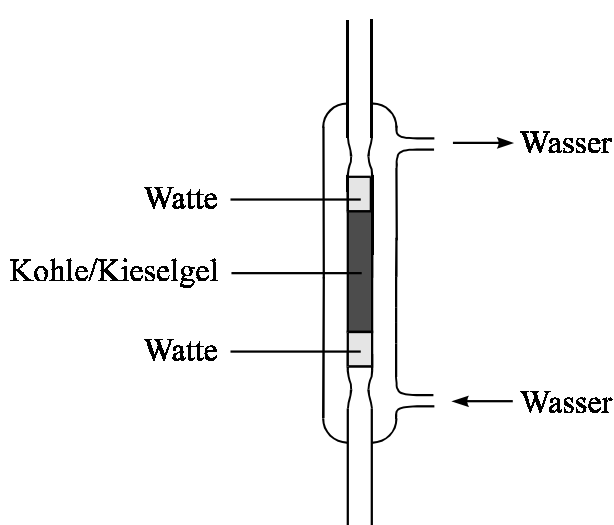


Abbildung 13: Aufbau der Kohlesäule

3.4.13 Braunkohlekoks/Celitesäule

Die in **Abbildung 13** dargestellte Glassäule wird mit 1 g Braunkohlekoks/Celite (8 Gew.-%) gefüllt und mit Watte verschlossen [234]. Die Säule wird mit 4 mL Toluol, 2 mL Dichlormethan/Methanol/Toluol 75:20:5 und 5 mL Cyclohexan/Dichlormethan 1:1 vorgewaschen. Nach Aufgabe der Probe oder Dotierung wird mit 10 mL Cyclohexan/Dichlormethan 1:1 und 5 mL Dichlormethan/Methanol/Toluol 75:20:5 gewaschen. Die beiden Fraktionen werden kombiniert. Nach dem Umdrehen der Säule wird mit 20 mL Toluol rückwärts eluiert. Die Waschfraktionen und die PXDD/D-haltige Toluolfraction werden einzeln eingengt und bestimmt. Die Ergebnisse werden in **Kapitel 4.2.9** diskutiert.

3.4.14 Kleine Florisilsäule

In einer Glassäule von 30 cm Länge und 0,6 cm Innendurchmesser werden 5 g Florisil mit Wassergehalten von 0 %, 1 %, 2 %, 3 % bzw. 5 % mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet und mit 10 mL Heptan konditioniert. Nach der Dotierung wird mit 50 mL Heptan und 50 mL Toluol/Diethylether 9:1 eluiert. Die Eluate werden auf etwa 1 mL eingeeengt und weiterverwendet. Neben der Dotierung mit 20.000 ng Flammschutzmittelgemisch werden mit Florisil 1 Gew.-% Wasser auch Versuche mit 100.000 ng durchgeführt. Die Darstellung und Auswertung der Meßdaten erfolgt in **Kapitel 4.2.10**.

3.4.15 Große Florisilsäule

Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Innendurchmesser wird mit etwas Watte, 15 g Florisil mit 1 % Wassergehalt und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt und mit 50 mL Heptan konditioniert. Die Probe wird dotiert und mit 200 mL Heptan sowie 200 mL Toluol/Diethylether eluiert. Die Eluate werden auf etwa 1 mL eingeeengt und weiter verwendet. Weiterhin werden Versuche mit 100.000 ng Flammschutzmittelmix als Dotierung durchgeführt. Die Resultate sind in **Kapitel 4.2.10** dargestellt.

3.4.16 Lange Florisilsäule

In eine Glassäule von 70 cm Länge und 0,6 cm Innendurchmesser wird etwas Watte mit 15 g Florisil 1 Gew.-% Wasser und 5 g wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet. Nach Konditionierung mit 50 mL Heptan wird dotiert und mit 200 mL Heptan und 200 mL Toluol/Diethylether 9:1 eluiert. Die Eluate werden auf etwa 1 mL eingeeengt und weiterverarbeitet. Die Ergebnisse zeigt **Kapitel 4.2.10**.

3.4.17 Kombinierte Aluminiumoxid/Florisilsäule

Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Innendurchmesser wird mit etwas Watte, 15 g Florisil mit 1 % Wassergehalt, 25 g Alumina B Super I und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat befüllt und mit 100 mL Heptan konditioniert. Nach Auftragen des Dotierstandards erfolgt die Elution mit 100 mL Heptan/Essigsäureethylester 99:1, 200 mL Heptan/Essigsäureethylester 9:1 und 200 mL Toluol/Diethylether 9:1. Die Eluate werden eingeeengt und untersucht. Auf die Ergebnisse wird in **Kapitel 4.2.11** eingegangen.

3.5 Untersuchungen von Realproben

Zur Überprüfung der aus den einzelnen Aufreinigungsschritten erhaltenen Ergebnisse werden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Zum einen werden PBDPE-haltige Proben aus dem Elektronikschrottrecycling (Probe 2 und 34), mit PBDD/F dotiert. Die undotierten und dotierten Proben werden den verschiedenen einzelnen Aufreinigungsschritten (**Kapitel 3.5.5**) und Kombinationen unterzogen und die Gehalte bzw. Wiederfindungsraten bestimmt. Dabei werden auch die Fraktionen einzeln aufgefangen und analysiert, in denen keine PBDD/F erwartet werden. Die Ergebnisse zeigt **Kapitel 4.3.1**. Zum anderen werden verschiedene Clean-up-Kombinationen (**Kapitel 3.5.6**) auf PBDD/F-haltige Proben (Probe 5, 10 und TV) angewandt und die Ergebnisse in **Kapitel 4.3.2** miteinander verglichen.

3.5.1 Proben

Alle Proben sind bereits in anderen Arbeiten auf unterschiedliche Substanzgruppen untersucht worden. Die Probenbezeichnung wird übernommen.

Probe 2: Probenmehl von Pertinaxplatinen aus dem Elektronikschrottrecycling

Probe 5: Staubprobe aus einem Lüftungsdeckel über einer Hammerschlagmühle beim Kunststoffrecycling

Probe 10: Staubprobe von Eisenträgern über einer Hammerschlagmühle beim Kunststoffrecycling

Probe 34: Probenmehl von glasfaserverstärkten Epoxidplatinen aus dem Elektronikschrottrecycling

Probe TV: Rückstand eines Fernsehers aus einem Wohnungsbrand

3.5.2 Trocknung

Die Proben werden nach der Homogenisierung bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet [236].

3.5.3 Extraktion

Die Extraktion der getrockneten und homogenisierten Proben erfolgt 16 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol unter Rückfluß. Die Extraktionslösungen werden am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck auf ca. 20 mL eingengt, in Meßkolben umgefüllt und mit Toluol auf 20 mL, 50 mL bzw. 100 mL aufgefüllt. Die extrahierten Probenmengen und die für die anschließende Aufarbeitung verwendeten Mengen sind in **Tabelle 17** dargestellt.

Tabelle 17: Eingesetzte Probemengen für die Untersuchung der Realproben

Probe	extrahierte Menge [g]	zum Clean-up eingesetzte Probenmenge [g]
2 (1. Ansatz)	95	3,325
2 (2. Ansatz)	40	4,0
5	3,7	0,518
8	20	1,6
10	12	1,2
34	50	5,0
TV	8	4,0

3.5.4 Dotierung der Realproben und Vorbereitung zur Messung nach dem Clean-up

Die in **Tabelle 17** dargestellten, zum Clean-up eingesetzten Probenmengen der Proben 2 und 34 werden, jeweils einmal undotiert und einmal mit 100 µL 1 ng/µL PBDD/F in iso-Octan dotiert, den verschiedenen Aufreinigungsschritten unterzogen.

Die Dotierung der PBDD/F-haltigen Proben 5, 10 und TV erfolgt mit 50 µL 100 pg/µL ¹³C-2,3,7,8-TeBDD/F in iso-Octan.

Nach der Aufreinigung werden die eingeeengten Eluate im Stickstoffstrom zur Trockene abgeblasen und in 100 µL 50 pg/µL 1,2,3,4-¹³C₁₂-TeCDD in iso-Octan aufgenommen. Die Konzentrationen und Wiederfindungsraten werden mittels GC/MS unter Verwendung einer DB-5-GC-Säule ermittelt.

3.5.5 Abweichungen des Clean-up der Realproben

Die Makro-Aluminiumoxidsäule (**Kapitel 3.4.5**), die Mini-Aluminiumoxidsäule (**Kapitel 3.4.8**), die gemischte Kieselgelsäule (**Kapitel 3.4.10**), die Kieselgelrückflußbehandlung (**Kapitel 3.4.11**) und die Braunkohle/Kieselgelsäule (**Kapitel 3.4.12**) werden unverändert eingesetzt. Weiterhin werden für die Realproben die im folgenden dargestellten modifizierten Aufreinigungsschritte verwendet.

3.5.5.1 Modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule

Die Ergebnisse aus den Vorversuchen ergeben folgende Durchführung: Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Durchmesser wird mit etwas Watte, 25 g Alumina B Super I und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt. Die Konditionierung erfolgt mit 100 mL Heptan. Nach Auftragen und Dotieren der Probe wird mit 100 mL Heptan/Essigsäureethylester 99:1 und 180 mL Heptan/Essigsäureethylester 9:1 eluiert. Die zweite Fraktion, die die PCDD/F und PBDD/F enthält, wird am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck auf etwa 5 mL eingeeengt und weiterverarbeitet.

3.5.5.2 Modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

In eine Glassäule von 30 cm Länge und 0,6 cm Innendurchmesser werden etwas Watte, 4 g Alumina B Super I und 2 g wasserfreies Natriumsulfat gefüllt. Der Konditionierung mit 10 mL Heptan folgt die Probenaufgabe in 1-3 mL. Zur Elution werden 20 mL Heptan/Essigsäureethylester 99:1 und 35 mL Heptan/Essigsäureethylester 9:1 verwendet. Die zweite Fraktion enthält die PXDD/F.

3.5.5.3 Kleine Florisilsäule

In eine Glassäule von 30 cm Länge und 0,6 cm Innendurchmesser werden etwas Watte mit 5 g Florisil mit 1 Gew.-% Wasser und 2 g wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet und mit 10 mL Heptan konditioniert. Nach Auftragen der Probe wird mit 200 mL Heptan und 50 mL Toluol/Diethylether 9:1 eluiert. Die Eluate werden auf etwa 1 mL eingeeengt und weiter verwendet. Zum Vergleich werden auch Versuche mit 50 mL Heptan durchgeführt.

3.5.5.4 Große Florisilsäule

Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Innendurchmesser wird mit etwas Watte, 15 g Florisil mit 1 % Wassergehalt und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt und mit 50 mL Heptan konditioniert. Die Probe wird aufgetragen und mit 500 mL Heptan sowie 200 mL Toluol/Diethylether eluiert.

Die Eluate werden auf etwa 1 mL eingengt. Die Ergebnisse werden mit Versuchen unter Verwendung von 200 mL Heptan zur Elution verglichen.

3.5.5.5 US-EPA-Methode 8280

Zum Vergleich mit der US-EPA-Methode 8280 [234] wird anstelle von AMOCO AX-21, für das kein Lieferant gefunden werden konnte, ein Vergleich mit Braunkohlekoks durchgeführt. Da die Aufreinigungsschritte nicht einzeln untersucht worden sind, ist hier nur das eingesetzte Gesamtverfahren beschrieben:

Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm wird mit etwas Watte, 1 g konditioniertem Kieselgel, 2 g basischem Kieselgel, 1 g konditioniertem Kieselgel, 4 g saurem Kieselgel und 2 g konditioniertem Kieselgel gefüllt. In einer zweiten Glassäule von 30 cm Länge wird etwas Watte mit 6 g Alumina A Super I überschichtet. Beide Säulen werden mit je 20 mL Heptan konditioniert. Die Kieselgelsäule wird oberhalb der Aluminiumoxidsäule so angeordnet, daß das Eluat der Kieselgelsäule direkt in die Aluminiumoxidsäule eintropft. Nach Auftragen der Probe erfolgt die Elution der Kieselgelsäule mit 90 mL Heptan. Nach Entfernen der Kieselgelsäule wird die Aluminiumoxidsäule mit weiteren 20 mL Heptan gespült, die beiden Fraktionen kombiniert und zur Überprüfung analysiert. Die PXDD/F werden mit 20 mL Heptan/Dichlormethan 4:1 eluiert, die Fraktion auf etwa 2 mL eingengt.

Die in **Abbildung 13 in Kapitel 3.4.12** dargestellte Glassäule wird mit 1 g Braunkohlekoks/Celite (8 Gew.-%) gefüllt und mit Watte verschlossen. Die Säule wird mit 4 mL Toluol, 2 mL Dichlormethan/Methanol/Toluol 75:20:5 und 5 mL Cyclohexan/Dichlormethan 1:1 vorgewaschen. Nach Aufgabe der Probe wird mit 10 mL Cyclohexan/Dichlormethan 1:1 und 5 mL Dichlormethan/Methanol/Toluol 75:20:5 gewaschen. Die beiden Fraktionen werden kombiniert. Nach Umdrehen der Säule wird mit 20 mL Toluol rückwärts eluiert. Die Waschfraktionen und die PXDD/D-haltige Toluolfraction werden einzeln eingengt und bestimmt.

3.5.5.6 Kombinationssäulenverfahren zur Bestimmung von PBDD/F in Pyrolysaten

Es werden Untersuchungen zur Abtrennung durch die Kombinationsmethode aus **Kapitel 2.9.3.5** [70, 71] durchgeführt. Eine Glassäule von 30 cm Länge und 1,6 cm Innendurchmesser wird mit etwas Watte, 12 g Florisil, 3 g basischem Kieselgel und 6 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt. Nach Konditionierung mit 50 mL Heptan wird mit 100 mL Heptan/Dichlormethan 1:1 eluiert. Die Fraktion wird auf etwa 2 mL eingengt und in eine mit 15 g Alumina B Super I gefüllte, mit 50 mL Heptan

konditionierte Glassäule überführt. Zur Elution werden 100 mL Toluol, 50 mL Heptan/Dichlormethan 9:1, 150 mL Heptan/Dichlormethan 1:1 und 50 mL Dichlormethan verwendet. Alle Fraktionen werden einzeln gesammelt und gemessen, wobei die dritte Fraktion die PXDD/F enthält.

3.5.6 Verwendete Clean-up-Kombinationen für die PBDD/F-haltigen Proben

Für die PBDD/F- oder PCDD/F-haltigen Proben 5, 10 und TV werden folgende Clean-up-Verfahren miteinander verglichen:

- Aluminiumoxidsäule, Kieselgelsäule und Mini-Aluminiumoxidsäule
- Aluminiumoxidsäule, Kieselgelsäule und kleine Florisilsäule
- modifizierte Aluminiumoxidsäule, Kieselgelsäule und modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule
- modifizierte Aluminiumoxidsäule, Kieselgelsäule und kleine Florisilsäule

3.6 Arbeitssicherheit und Entsorgung der Abfälle

3.6.1 PXDD/F-haltige Abfälle

Um eine Kontamination von Glasgeräten für spätere Versuche zu vermeiden und eine Gefährdung anderer Personen auszuschließen, werden alle PXDD/F-haltigen Lösungen wie alte Standardlösungen, Spülflüssigkeiten und Eluatreste gesondert gesammelt.

Die verwendeten Glaskolben werden nach der Benutzung mit technischem Aceton gespült und die Spüllösungen den PXDD/F-haltigen Abfalllösungen zugeführt. Anschließend werden die Kolben mit technischem Heptan (z. B. aus der Säulenkonditionierung oder vom Rotationsverdampfer) 5 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt. Diese Spüllösungen werden zu den Lösungsmittelabfällen gegeben und gelangen über das Chemikalienlager in die Entsorgung mittels Hochtemperaturverbrennung.

Die getrennt gesammelten PXDD/F-haltigen Lösungen werden mit einer Mitteldruckquecksilber-UV-Lampe TQ-150 der Firma Heraeus eine Stunde lang in Quarzglasgefäßen bestrahlt, wobei die polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane abgebaut werden [156, 162, 163]. Feste PXDD/F-haltige Abfälle wie Soxhlethülsen und Filterpapiere werden gesammelt und gelangen in die Hochtemperaturverbrennung. Adsorptionsmittelreste enthalten nur geringe Mengen an PXDD/F [163]. Sie werden als feste Abfälle über das Chemikalienlager entsorgt.

3.6.2 Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel besitzen folgende gefährliche Eigenschaften:

Cyclohexan:	leichtentzündlich (R11)
Dichlormethan:	gesundheitsschädlich beim Einatmen (R 20), irreversibler Schaden möglich (R 40)
Diethylether:	hochentzündlich (R12), kann explosionsfähige Peroxide bilden (R 19)
Essigsäureethylester:	leichtentzündlich (R11)
Heptan:	leichtentzündlich (R11)
Hexan:	leichtentzündlich (R11), gesundheitsschädlich beim Einatmen und Berührung mit der Haut (R 20/21), irreversibler Schaden möglich (R 40)
Iso-Octan:	leichtentzündlich (R11)
Methanol:	leichtentzündlich (R11), giftig beim Einatmen und Verschlucken (R 23/25)
Toluol:	leichtentzündlich (R11), gesundheitsschädlich beim Einatmen (R 20)

Der Ersatz der Lösungsmittel Hexan und Dichlormethan, die irreversible Schäden verursachen können, durch weniger toxische Lösungsmittel ist ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Die

bei der Konditionierung der Adsorptionssäulen bzw. beim Einengen der Eluate am Rotationsverdampfer anfallenden Lösungsmittel werden sortenrein gesammelt, recycelt und in organischen Synthesen weiterverwendet. Die anfallenden Lösungsmittelgemische aus Heptan und Essigsäureethylester werden für die Ultraschallbehandlung der Glasgeräte eingesetzt. Alle anderen Lösungsmittelabfälle werden gesammelt und über das Chemikalienlager der Hochtemperaturverbrennung zugeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchungen zur gaschromatographischen Bestimmung der PBDD/F

4.1.1 Trennleistung der GC-Säulen und Einfluß auf die isomerenspezifische Analyse der PBDD/F

Die beobachteten Retentionszeitbereiche der PBDF und PBDPE eines Brandrückstellextraktes einer Fernseherprobe auf den verschiedenen GC-Säulen sind in **Tabelle 18** dargestellt. Die Säulen sind mit Ausnahme der DB-Dioxin-Säule, für die keine Daten über die Zusammensetzung des Säulenmaterials bekannt ist, in aufsteigender Polarität sortiert.

Tabelle 18: Retentionszeitbereiche der PBDF und PBDPE bei einem Fernseherbrandrückstellextrakt bei der Verwendung verschiedener GC-Säulen

Substanz	Retentionszeitbereiche [min]							
	DB-5 30 m	HT-8 10 m	DB-1701 30 m	DB-17 15 m	Stabilwax 15 m	CP-SIL 88 15 m	DB-Dioxin 15 m	DB-Dioxin 60 m
DiBDF	10,2-11,1 (11,1)	7,0-8,8 (7,7)	13,0-15,0 (14,3)	14,5-17,0 (15,8)	11,2-13,8 (12,7)	10,7-14,0 (12,0)	10,1-13,6 (12,2)	-
TriBDF	12,8-13,4 (13,8)	9,4-10,5 (10,1)	17,7-20,4 (19,8)	19,8-23,0 (21,5)	17,0-21,3 (21,3)	14,6-20,4 (20,2)	17,3-21,6 (21,6)	48,6-58,3 (58,3)
TeBDF	15,0-16,8 (16,7)	11,5-13,0 12,8	22,4-25,5 (25,1)	24,9-28,8 (27,8)	23,2-33 (32,9)	19,9-34,5 (28,7)	26,6-36,5 (33,3)	72,5-144,3 (102,7)
PeBDF	18,0-20,6 (20,5) (21,1)	14,0-15,7 (15,1) (15,5)	28,0-33,5 (30,8) (33,2)	33,0-39,0 (38,1) (40,1)	34,3-51,5 (51,0) (66,0)	30,5-49,3 (35,3) (47,5)	38,3-51,0 (42,7) (47,3)	132,2-205,1 (178,7)
HxBDF	23,9-30,1 (27,4)	16,9-18,4 (17,6)	40,0-50,0	52,9-61,2 (60,7)	55,0 (90,1)	49,2	57,0-76,7 (68,6) (72,0)	134,5
HpBDF	36,7-42,4 (38,9)	19,8-20,8 (19,8)	66,8 (66,8)	-	-	59,2	(110)	-
PeBDPE	15,0-16,3	10,5-13,5	21,5-25,5	nicht gemessen	20,0-26,0	nicht gemessen	25,0-50,0	65,0-85,0
HxBDPE	16,7-20,0	12,9-14,5	25,0-35,0	31,0-49,0	28,0-48,0	32,0-63,2	58,2-72,0	104,4-161,5
HpBDPE	20,0-30,0	15,3-18,0	32,0-50,0	45,0-85,1	45,0-61,0	33,2-63,4	47,2-51,0	205,0-264,0

Die in Klammern angegebenen Werte entsprechen den Retentionszeiten der als Einzelsubstanzen vorhandenen PBDF-Standards.

Die in **Tabelle 18** dargestellten Retentionszeiten der PBDF-Standards (eingeklammerte Werte) liegen teilweise außerhalb der bestimmten Retentionszeitbereiche der Fernseherbrandrückstellprobe (z. B.: PeBDF bei der DB-5), da in dieser Probe nicht alle möglichen Kongenere auftreten.

Die mit der DB-1-Säule aufgenommenen Chromatogramme sind durch Überladung der Säule aufgrund von Störungen wegen zu hoher PBDF-Konzentrationen nicht auswertbar.

Es ist aus **Tabelle 18** ersichtlich, daß sich bei allen Säulen die Retentionszeitbereiche der TeBDF mit denen der PeBDPE oder HxBDPE überlappen. Die PBDPE spalten bei Elektronenstoßionisation bevorzugt Br₂ ab, wodurch Fragmentionen gebildet werden, die von den Molekülionen der PBDF nicht unterscheidbar sind [202]. Diese Fragmentionen besitzen Intensitäten, die höher als die der Molekülionen sind. Somit können schon geringe Konzentrationen an PBDPE die um zwei Bromatome niedriger substituierten PBDF stören. Die Abspaltung von HBr aus den PBDPE führt ebenfalls zu PBDF-Fragmentionen. Diese zeigen zwar nur eine Intensität von etwa 2 % des Molekülions, aber die häufig vorgefundenen hohen Konzentrationen der als Flammenschutzmittel eingesetzten PBDPE in zahlreichen Kunststoffproben führen zu einer starken Beeinträchtigung der PBDF-Analyse. Dies gilt ebenfalls für die PeBDF, deren Retentionszeitbereiche mit denen der Hx- und HpBDPE überlappen.

Die Kapillarsäulen DB-5, DB-17 und DB-Dioxin (15 m) zeigen die geringsten Interferenzen der gegenüber den PBDF um zwei Bromatome höher substituierten PBDPE, die die intensivsten Störungen ausmachen. Dies wird daraus ersichtlich, daß die Retentionszeitbereiche der entsprechenden PBDPE die Retentionszeiten der PBDF-Standards nicht oder nur gering überlappen. Diese drei Säulen werden deshalb weiter untersucht.

Bei der HT-8-Säule ist eine Bestimmung der PeBDF aufgrund der hohen Störungen in dieser Probe unmöglich. Die DB-5-Säule zeigt somit die besten Eigenschaften der unpolaren Säulen.

Beim Übergang zu polarerer Säulen erweitern sich die Retentionszeitbereiche der einzelnen Homologengruppen von wenigen Minuten auf z. T. mehr als 20 Minuten (z. B.: PeBDF bei der Stabilwax-Säule). Die polaren Säulen sind nicht zur Homologentrennung geeignet, da sich schon die Retentionszeitbereiche der PBDD/F-Homologen überlagern können. Beispielsweise eluieren die TriBDF auf einer CP-SIL 88-Säule von 15 m Länge in einem Bereich von 14,6 bis 20,4 Minuten, schon ab 19,9 Minuten werden aber TeBDF detektiert.

Die polarerer Säulen besitzen eine höhere Trennleistung der Isomere, was aus der in **Tabelle 19** dargestellten Anzahl der beobachteten PBDF-Kongenere ersichtlich ist. Vor allem bei den polaren Säulen CP-Sil 88 und DB-Dioxin werden deutlich mehr TeBDF und PeBDF-Kongenere beobachtet als bei den unpolaren Säulen. Dabei sind nur die Signale berücksichtigt, die alle Kriterien zur Identifizierung der PBDD/F gemäß **Kapitel 3.2.4** erfüllen. Beim Auftreten mehrerer, nicht einzeln integrierbarer Signale wird die Anzahl der Signalspitzen als Isomerenanzahl angenommen.

Tabelle 19: Anzahl der PBDF-Kongenere bei einem Fernseherbrandrückstellextrakt

Säule	Anzahl der beobachteten PBDF-Kongenere						sichtbare Signale eines 500 pg/μL PBDD/F-Standards
	DiBDF	TriBDF	TeBDF	PeBDF	HxBDF	Hp/OBDF	
DB-5 30 m	5	5	6	4	5	3	M- bis OBDD/F
HT-8	9	5	9	gestört	7	3	M- bis OBDD/F
DB-1701 30 m	6	14	8	5	6	0	M- bis OBDD/F
DB-17 15 m	6	11	12	6	6	0	M- bis HxBDD/F
Stabilwax	6	6	8	4	1	0	M- bis PeBDD/F
CP-Sil 88 15 m	11	14	17	8	1	1	M- bis PeBDD/F
DB-Dioxin 15 m	11	13	18	8	3	0	M- bis HpBDD/F
DB-Dioxin 60 m	0	15	18	12	0	0	M- bis PeDD/F

Die Anzahl der getrennten Isomeren der PBDF steigt mit der Polarität der stationären Phase an. Gleichzeitig werden die Detektionsgrenzen schlechter. Sind auf einer DB-5-Säule in diesem Fall noch 500 pg/μL OBDD bestimmbar, so reicht die Empfindlichkeit bei einer CP-SIL 88-Säule nur noch zur Bestimmung von PeBDD/F. Außerdem sinkt die Zahl der detektierten höherbromierten Dibenzofuransignale aufgrund der hohen Bestimmungsgrenzen. Eine weitere Untersuchung der Säulen Stabilwax DA, CP-SIL 88 und DB-Dioxin (60 m) findet deshalb nicht statt.

Eine Trennung einzelner Isomere wie 2,3,7,8-TeBDD von den anderen Isomeren gelingt mit polaren Säulen besser, aufgrund der geringeren Empfindlichkeit und der größeren Retentionszeitbereiche sind diese nicht zur homologenspezifischen Bestimmung der PBDD/F geeignet.

Die Gehalte zweier PBDD/F-haltiger Staubproben bei Verwendung der Säulen DB-5, DB-17 und DB-Dioxin sind in **Tabelle 20** dargestellt. Die Detektionssgrenzen werden in **Tabelle 23 in Kapitel 4.1.3** miteinander verglichen.

Tabelle 20: PBDD/F-Gehalte zweier Staubproben bei Verwendung verschiedener GC-Säulen

Substanz	Staubprobe 1 [µg/kg]			Staubprobe 2 [µg/kg]		
	DB-5	DB-Dioxin	DB-17	DB-5	DB-Dioxin	DB-17
MBDD	705	285	853	5	23	22
DiBDD	638	717	704	41	51	56
TriBDD	760	793	806	13	21	28
2,3,7,8-TeBDD	0,87 1,42 ^{a)}	0,92 1,37 ^{a)}	0,91 1,31 ^{a)}	0,56 1,02 ^{a)}	0,12 0,54 ^{a)}	0,44 0,72 ^{a)}
TeBDD	104	114	148	1,9	1,9	3,3
PeBDD	57	103	248	0,89		1,3
HxBDD	40	38	n. b.	n. n.	n. n.	n. n.
HpBDD	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
MBDF	1.010	903	1.430	236	203	201
DiBDF	1.480	2.090	1.430	354	n. n.	307
TriBDF	108	106	111	11	9,3	10
2,3,7,8-TeBDF	0,9 1,2 ^{a)}	0,54 0,65 ^{a)}	0,53 0,76 ^{a)}	0,34 2,5 ^{a)}	0,2 0,93 ^{a)}	0,17 0,61 ^{a)}
TeBDF	8,8	10	8,9	0,58	1,7	0,36
PeBDF	4,3	23	20		3,4	7
HxBDF	9,2	50	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
HpBDF	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

a) zusätzlich bestimmt mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode

n. b.: nicht bestimmbar

n. n.: nicht nachgewiesen

Die Gehalte der mono- bis trisubstituierten Kongenere in **Tabelle 20** liegen alle deutlich oberhalb der Kalibrierung, so daß ein Vergleich erst nach Verdünnung der Proben möglich ist.

Die Werte für die drei verschiedenen Säulen stimmen gut überein, wobei HxBDD/F bei der DB-17-Säule nicht bestimmt werden konnte, da die Detektionsgrenze höher als die höchste gemessene Standardkonzentration ist.

Die Gehalte an 2,3,7,8-TeBDF sind auf der DB-5-Säule höher als bei den beiden anderen Säulen. Dies kann durch Koelution eines anderen TeBDF-Isomeren erklärt werden. Mit Hilfe von Retentionszeitindexberechnungen ist bei einer RT_X-5-Säule (ähnlich DB-5) die Koelution von 2,3,7,8-TeBDF mit 1,2,7,9-, 2,3,4,6-, 2,3,4,7- und 2,3,4,8-TeBDF nachgewiesen [218]. Zur Abtrennung von 2,3,7,8-TeBDF von den anderen Isomeren sind also die DB-Dioxin- und DB-17-GC-Säulen besser geeignet. Eine Trennung der PBDPE von den PBDD/F ist mit Hilfe der untersuchten GC-Säulen nicht möglich und muß daher über das Clean-up erfolgen.

4.1.2 Einfluß der Elutionstemperatur auf die Detektionsgrenzen der PBDD/F

Der Einfluß der Elutionstemperatur auf die Detektionssgrenzen von Te- bis OBDD/F und die aus den Retentionszeiten berechneten Elutionstemperaturen sind für die DB-5-HT-Säule in **Tabelle 21** und für die DB-1-HT-Säule in **Tabelle 22** dargestellt. Dabei werden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Da die Elutionstemperaturen von M- bis TriBDD/F bei diesen GC-Säulen unterhalb von 300 °C liegen, wird erwartungsgemäß keine Veränderung für diese Substanzen beobachtet.

Tabelle 21: Detektionsgrenzen der Te- bis OBDD/F-Referenzsubstanzen bei verschiedenen Elutionstemperaturen und der Verwendung einer DB-5-HT-GC-Säule

	Detektionsgrenzen [pg/µL] von Te- bis OBDD/F bei einer Elutionstemperatur von					aus den Retentionszeiten berechnete Elutionstemperatur
	300 °C	320 °C	340 °C	360 °C	380 °C	
TeBDD/F	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	287 °C - 289 °C
PeBDD/F	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	309 °C - 312 °C
HxBDD/F	< 500	< 200	< 200	< 250	< 200	332 °C - 334 °C
HpBDF	> 500	> 500	< 500	< 500	< 250	352 °C
OBDD	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	380 °C

> 500: bei der höchstkonzentrierten Standardlösung von 500 pg/µL ist kein Signal erkennbar

Tabelle 22: Detektionsgrenzen der Te- bis OBDD/F-Referenzsubstanzen bei verschiedenen Elutionstemperaturen und der Verwendung einer DB-1-HT-GC-Säule

	Detektionsgrenzen [pg/µL] von Te- bis OBDD/F bei einer Elutionstemperatur von					aus den Retentionszeiten berechnete Elutionstemperatur
	300 °C	320 °C	340 °C	360 °C	380 °C	
TeBDD/F	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	286 °C - 288 °C
PeBDD/F	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	307 °C - 311 °C
HxBDD/F	< 50	< 100	< 20	< 20	< 20	330 °C - 332 °C
HpBDF	< 100	< 100	< 100	< 100	< 50	350 °C
OBDD	> 500	> 500	> 500	> 500	< 250	380 °C

> 500: bei der höchstkonzentrierten Standardlösung von 500 pg/µL ist kein Signal erkennbar

Außer bei HxBDD/F bei der DB-5-HT-Säule nehmen durch die Erhöhung der Elutionstemperatur die Nachweisempfindlichkeiten der GC-Säulen solange zu, bis die Elutionstemperatur der beobachteten Substanz erreicht wird. Eine Erhöhung darüber hinaus zeigt wie bei den M- bis TriBDD/F keine signifikanten Einflüsse. Weiterhin verkürzen sich die Meßzeiten der Analysen. Eine hohe Temperatur ist somit anzustreben. Die höheren Elutionstemperaturen vor allem 380 °C bewirken allerdings experimentelle Schwierigkeiten. Durch die thermische Belastung aufgrund des großen Unterschiedes zwischen der Minimal- und Maximaltemperatur des GC-Ofens in einer Messung werden

häufig Undichtigkeiten bei den Graphitdichtungen der Verbindung zwischen dem GC- und dem MS-System festgestellt. Eine häufigere Überprüfung der Sauerstofffreiheit des System ist nötig.

Die bis auf 400 °C beheizbaren Hochtemperatur-GC-Säulen weisen zudem eine geringere Filmdicke auf, wodurch die Kapazität der GC-Säule leichter überschritten wird. Auch hieraus resultiert die Notwendigkeit der Abtrennung möglichst vieler Störsubstanzen wie der PBDPE während des Clean-up.

4.1.3 Einfluß der Säule auf die Detektionsgrenzen der PBDD/F

Die sichtbaren Signale einer 500 pg/µL-PBDD/F-Standardlösung sind bereits in **Tabelle 19 in Kapitel 4.1.1** dargestellt und diskutiert. Auf die dort genannten, am besten geeigneten GC-Säulen DB-5, DB-Dioxin und DB-17 wird nun eingegangen. Die Detektionsgrenzen dieser Säulen zeigt **Tabelle 23**.

Tabelle 23: Detektionsgrenzen der PBDD/F bei verschiedenen GC-Säulen

	DB-5	DB-Dioxin 15 m	DB-17
M-TriBDD/F	< 5 pg/µl	< 5 pg/µl	< 5 pg/µl
TeBDD/F	< 5 pg/µl	< 5 pg/µl	< 5 pg/µl
PeBDD/F	< 5 pg/µl	< 50 pg/µl	< 50 pg/µl
HxBDD/F	< 250 pg/µl	< 250 pg/µl	> 250 pg/µl

> 250: bei der höchstkonzentrierten Standardlösung von 250 pg/µL ist kein Signal erkennbar

Die Detektionsgrenzen liegen bei der DB-5-Säule am niedrigsten. Beim Übergang zu den polareren Säulen DB-17 und DB-Dioxin steigen sie für PeBDF an. Ein weiterer Anstieg ist bei der DB-17-Säule für HxBDD/F festzustellen.

Beim Vergleich der in **Tabelle 21 und Tabelle 22 in Kapitel 4.1.2** für die DB-5-HT- und DB-1-HT-Säulen dargestellten Werte zeigt sich, daß der Unterschied in den Elutionstemperaturen und somit den Retentionszeiten der beiden Säulen nur minimal ist. Die DB-1-HT-Säule zeigt aber die geringeren Detektionsgrenzen. Die Bestimmung der PBDD/F ist somit empfindlicher möglich.

Allgemein treten Schwankungen bei der Bestimmung der Detektionsgrenzen auf. Im Laufe der Zeit ist das GC/MS-EI-Meßsystem weniger empfindlich geworden. Zu Beginn der Arbeit sind bei einer DB-5-Säule noch weniger als 500 pg/µL OBDD nachweisbar, gegen Ende der Arbeit liegt die Nachweisgrenze für HpBDD bei über 1 ng/µL. Alle Messungen, die direkt miteinander verglichen werden, sind in unmittelbarer Reihenfolge hintereinander gemessen worden. Die niedrigeren Detektionsgrenzen der DB-5-Säule im Vergleich zur DB-5-HT-Säule lassen sich so erklären. Die Mes-

sungen der DB-5-Säule sind kurz nach einer kompletten Wartung des MS-Systems und der damit höheren Empfindlichkeit durchgeführt worden. Die Messungen der HT-Säulen sind dagegen im Routinebetrieb erfolgt.

Der Einfluß der GC-Säule auf die Empfindlichkeit ist auch bei den GC/ECD-Messungen erkennbar. Die Signalintensitäten von Einzelstandards gleicher Konzentrationen bei einer unbelegten Säule (Retentiongap), einer DB-1- und einer DB-5-Säule zeigt **Tabelle 24**. Die Substanzen sind in der Reihenfolge der Retentionszeiten sortiert. Die Messungen werden dabei in vierfacher Wiederholung durchgeführt.

Tabelle 24: Signalintensitäten verschiedener bromierter Verbindungen bei GC/ECD-Messungen mit den Säulen DB-1, DB-5 und einer unbelegten Säule (Retentiongap)

Substanz	Signalfläche Retentiongap (10 ⁶)	Signalfläche DB-1 (10 ⁶)	Signalfläche DB-5 (10 ⁶)	Verhältnis der Signalflächen DB-1/ Retentiongap	Verhältnis der Signalflächen DB-5/ Retentiongap	Verhältnis der Signalflächen DB-5/DB-1
DiBBz	2,60	12,8	4,81	4,92	1,85	0,38
TriBBz	4,62	16,6	6,22	3,59	1,35	0,37
TeBBz	3,61	16,5	4,40	4,57	1,22	0,27
DiBDD	1,67	7,62	2,69	4,56	1,61	0,35
TriBDF	0,36	1,35	0,47	3,72	1,30	0,35
TriBDD	2,83	10,2	3,51	3,60	1,24	0,34
TeBDF	3,03	6,87	3,97	2,27	1,31	0,58
TeBDD	2,99	5,90	2,99	1,97	1,00	0,51
HxBB (a)	(5,35)	9,87	2,71	(1,84)	(0,51)	(0,27)
HxBBz (a)	(5,30)	7,58	2,46	(1,43)	(0,46)	(0,32)
12378PeBDF	2,99	5,66	3,09	(1,89)	1,03	0,55
PeBDD	2,99	5,88	2,53	1,97	0,85	0,43
23478PeBDF	3,39	7,04	3,50	2,08	1,03	0,50
HxBDF	2,64	4,18	2,10	1,58	0,80	0,50
1,2,3,4,7,8-HxBDD	2,93	5,10	2,05	1,74	0,70	0,40
HpBDF	3,79	4,90	2,58	1,29	0,68	0,53
OBDD	3,49	3,91	1,69	1,12	0,48	0,43
DeBDPE	4,34	6,47	3,26	1,49	0,75	0,50

(a): Der Wert für die Retentiongap ist zu hoch, da bei den Säulen DB-1 und DB-5 das Signal der Referenzsubstanz nur etwa 50 % der Gesamtsignalintensität im Retentionszeitbereich von +/- 3 Minuten um die Retentionszeit der Referenzsubstanz ausmacht.

Die unbelegte Säule (Retentiongap) beschreibt einen Vergleichszustand, bei dem die Säulenbeschichtung keinen Einfluß auf die Signalintensitäten der Referenzsubstanzsignale hat. Da die Injek-

tionsparameter mit denen der Messungen der DB-1- und DB-5-Säule identisch sind, werden durch die Injektion keine Unterschiede erwartet. Die Auftrennung der Substanzen erfolgt nur durch ihren Siedepunkt bzw. Dampfdruck.

Bei Hexabrombiphenyl und Hexabrombenzol werden mit Hilfe der DB-1- und DB-5-Messungen Verunreinigungen mit etwa 50 % der Gesamtsignalintensität beobachtet. Eine Abtrennung dieser Störkomponenten von der Referenzsubstanz wird bei der Retentiongap nicht erreicht, so daß hier vermutlich zu hohe Signalintensitäten bestimmt werden. Alle anderen Substanzen liefern Signale, die mindestens 90 % der Gesamtsignalintensität entsprechen.

Die Messung der unbelegten Säule dient als Vergleich der Signalintensitäten der einzelnen Stoffe zueinander. Durch den gerätebedingten minimalen Trägergasfluß von 4,84 mL/min bei der unbelegten Säule, der etwa viermal höher ist als der bei den DB-1- und DB-5-Messungen, sind die absoluten Signalintensitäten allerdings nicht vergleichbar.

Bei der Annahme, daß sich die Signalintensitäten aller Substanzen bei Veränderungen des Trägergasflusses gleichmäßig ändern, lassen sich Aussagen über die relativen Empfindlichkeiten der Stoffe zueinander machen.

Die Signalintensitäten der leichter flüchtigen Substanzen Dibrombenzol bis Tribromdibenzo-p-dioxin steigen beim Übergang von der unbelegten Säule zur DB-1 etwa vierfach an, die mittelschwerflüchtigen Tetrabromdibenzo-p-dioxin bis Hexabromdibenzo-p-dioxin dagegen nur um den Faktor zwei (**Tabelle 24**). Die schwerflüchtigen Heptabromdibenzo-p-dioxin bis Decabromdiphenylether zeigen nur geringen Anstieg der Signalintensitäten. Die chromatographischen Eigenschaften der belegten Säule führen zu einer relativen Diskriminierung der schwerer flüchtigen Substanzen gegenüber den leichter flüchtigen. Die Adsorption dieser Substanzen an das Säulenmaterial ist stärker. Dies wird zudem durch die höheren Retentionszeiten belegt. Die Desorption ist möglicherweise nicht vollständig. Gleiche Tendenzen werden beim Übergang von der unbelegten Säule zur DB-5 gefunden. Die Verhältnisse der Signalflächen DB-5 zu DB-1 sind dagegen nahezu konstant. Die beiden unpolaren Säulen DB-1 und DB-5 zeigen somit ähnliche Eigenschaften.

Beim Übergang zu polareren Säulen, deren maximale Elutionstemperaturen aufgrund der Säulenmaterialien geringer sind, kann eine noch stärkere Diskriminierung der schwerer flüchtigen Stoffe erwartet werden. Dies entspricht auch den Ergebnissen, die bei den Untersuchungen zur Bestimmungsgrenze beobachtet werden.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß sich als Methode zur Quantifizierung der PBDD/F eine Kombination aus DB-1-HT- oder DB-5-HT-Säulen und beispielsweise einer DB-Dioxin-Säule von 15 m Länge anbietet. Mit den DB-1-HT- und DB-5-HT-Säulen ist bei möglichst hoher Elutionstemperatur

die Bestimmung der Summengehalte der einzelnen Homologen (M- bis OBDD/F) empfindlich möglich. Zur Bestimmung der 2,3,7,8-substituierten PBDD/F-Isomere wird dann eine 15 m lange DB-Dioxin-Säule verwendet, mit der eine wirkungsvolle Abtrennung der 2,3,7,8-Isomere (vor allem TeBDD/F) von den anderen Isomeren erreicht wird. Für die höheren Bromierungsgrade sind diese Messungen allerdings weniger empfindlich.

4.1.4 Einfluß des Detektors auf die Empfindlichkeit der PBDD/F-Bestimmung

Zum Vergleich der Einflüsse des massenselektiven Detektors mit denen des Elektroneneinfangdetektors sind die Signalintensitäten des Totalionenchromatogrammes (TIC) und der intensivsten Massenspur sowie die Signalflächen der ECD-Signale exemplarisch für einige PBDD/F in **Tabelle 25** dargestellt. Als Säule wird in beiden Fällen eine DB-1 mit identischem Temperaturprogramm verwendet.

Tabelle 25: Flächenwerte des TIC und der intensivsten Massen bei GC/MS-EI-Messungen und Signalflächen bei GC/ECD-Messungen für Te- bis HpBDD/F

Substanz	Flächenwerte der GC/ECD-Signale (10^6)	Flächenwerte der GC/MS-Signale (TIC) (10^6)	intensivste Massenspur	Signalfläche der intensivsten Massenspur (10^6)	Anteil der intensivsten Massenspur am TIC [%]
TeBDF	3,97	4,74	483,7	0,75	15,7
PeBDD	2,53	3,48	577,6	0,27	7,8
1,2,3,7,8-PeBDF	3,09	3,61	561,6	0,30	8,4
2,3,4,7,8-PeBDF	3,50	3,99	561,6	0,38	9,5
1,2,3,4,7,8-HxBDD	2,05	2,00	655,5	0,09	4,6
HxBDF	2,10	1,77	639,5	0,04	3,6
HpBDF	2,58	1,83	719,4	0,05	2,9

Die Signalflächen der GC/ECD-Messungen zeigen für Pe- bis HpBDD/F nur relativ geringe Unterschiede (**Tabelle 25**). Diese Substanzen sind mit Hilfe des GC/ECD mit etwa gleicher Empfindlichkeit zu messen. Die Signalflächen der Totalionenchromatogramme bei den Messungen mit dem massenselektiven Detektor und Elektronenstoßionisation nehmen mit steigendem Bromierungsgrad ab. HpBDD zeigt im Vergleich zu TeBDF nur etwa ein Drittel der Signalintensitäten. Beim Übergang zu Messungen im SIM-Modus kommt noch ein weiterer Faktor hinzu, der die Empfindlichkeit der höherbromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane im Vergleich zu den niedriger bromierten verschlechtert. Der Anteil der im SIM-Modus gemessenen intensivsten Massen am Gesamtsignal der einzelnen Referenzsubstanzen nimmt aufgrund der stärkeren Fragmentierung von 15,7 % bei

TeBDF auf 2,9 % bei HpBDD ab. Durch Messungen im SIM-Modus wird zwar die Gesamtempfindlichkeit aller gemessenen Substanzen erhöht, da nur wenige Massenspuren und nicht stets der komplette Massenbereich gemessen werden. Allerdings steigen die Empfindlichkeiten der höherbromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane aufgrund der geringeren Signalintensitäten der gemessenen Einzelmassenspuren weniger stark an als diejenigen der niedriger bromierten Kongenere. Die Signalintensitäten der intensivsten Massen von HpBDD ist um einen Faktor 14 geringer als die von TeBDF.

Eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit ist mit Hilfe der negativen chemischen Ionisation als Ionisationsmethode möglich. Die Meßwerte sind in **Tabelle 26** dargestellt.

Tabelle 26: Flächenwerte des TIC und der intensivsten Massen bei GC/MS-NCI-Messungen für Te- bis HpBDD/F

Substanz	Flächenwerte des TIC (10^6)	intensivste Massenspur	Flächenwerte der intensivsten Massenspur (10^6)	Flächenwerte der Masse m/z = 79 (10^6)	Anteil der intensivsten Masse am TIC [%]	Anteil der Massen m/z = 79 + 81 am TIC [%]
TeBDF	17,6	483,7	0,84	7,63	4,8	86,9
PeBDD	19,4	577,6	0,82	7,72	4,2	79,6
1,2,3,7,8-PeBDF	15,8	561,6	0,81	5,66	5,1	71,8
2,3,4,7,8-PeBDF	15,6	561,6	0,82	5,61	5,3	72,0
1,2,3,4,7,8-HxBDD	12,2	655,5	0,43	4,50	3,5	73,5
HxBDF	7,6	639,5	0,38	2,32	4,8	60,6
HpBDF	4,2	719,4	0,15	1,17	3,6	55,1

Wie bei den GC/MS-EI-Messungen (**Tabelle 25**) nehmen die Signalintensitäten der Totalionen-chromatogramme mit steigendem Bromierungsgrad ab. HpBDD zeigt im Vergleich zu TeBDF nur ein Viertel der Signalintensitäten, bei GC/MS-EI-Messungen ein Drittel. Die relativen Signalintensitäten beim Vergleich von GC/MS-EI und GC/MS-NCI sind etwa gleich. Die Fragmentierung ist bei NCI deutlich geringer und für die tetra- bis heptabromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane nahezu unabhängig vom Bromierungsgrad. Eine mit steigendem Bromierungsgrad aufgrund der stärkeren Fragmentierung zusätzlichen Verringerung der Empfindlichkeit ist im Gegensatz zu GC/MS-EI nicht festzustellen. Die Flächenwerte der intensivsten Masse beim Übergang von TeBDF zu HpBDD sinken etwa um den Faktor sechs, bei EI-Messungen dagegen um den Faktor 14.

Noch empfindlicher sind die Messungen mit den Brommassen $m/z = 79$ und 81 , die eine Intensität von mindestens 50 % des Gesamtsignals besitzen. Ein Nachweis von bromhaltigen Substanzen ist hiermit empfindlich möglich. Die Nachweisempfindlichkeiten betragen bei den GC/MS-NCI-Messungen mit einer DB-5-GC-Säule weniger als 5 pg/ μ L für Te- und PeBDD/F, 20 pg/ μ L für HxBDD/F und 100 pg/ μ L für HpBDD/F.

4.1.5 Einfluß des Injektionssystems auf die Detektionsgrenzen der PBDD/F

Der Einfluß des KAS-Injektionssystems bei Verwendung verschiedener Glasverdampferrohre auf die Empfindlichkeit zeigt **Tabelle 27**. Dabei werden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Tabelle 27: Detektionsgrenzen bei Verwendung verschiedener Glasverdampferrohre (Insertliner)

Substanz	Detektionsgrenzen bei Verwendung verschiedener Glasverdampferrohre [pg/ μ L]			
	Insertliner mit Verwirbelungseinstichen	glatter Insertliner	desaktivierter Insertliner mit Verwirbelungseinstichen	Insertliner mit silanisierter Glaswolle
MBDD	< 10	< 10	< 10	< 10
DiBDD/F	< 10	< 10	< 10	< 10
TriBDD/F	< 10	< 10	< 10	< 10
TeBDD/F	< 10	< 10	< 10	< 10
PeBDD/F	< 50	< 50	< 25	< 10
HxBDD/F	> 250	> 250	< 150	< 200
HpBDF	> 1.000	> 1.000	> 1.000	> 1.000
OBDD	> 2.500	> 2.500	> 2.500	< 2.500

> 1000 oder > 2500: bei der höchstkonzentrierten Standardlösung von 1000 pg/ μ L bzw. 2500 pg/ μ L ist kein Signal erkennbar

Die höchsten Empfindlichkeiten werden für desaktivierte Insertliner und für mit silanisierter Glaswolle gefüllte Insertliner beobachtet. Diese beiden werden Wiederholungsversuchen unterzogen, die in **Tabelle 28** dargestellt sind.

Tabelle 28: Wiederholungsversuche zu den Detektionsgrenzen bei Verwendung verschiedener Glasverdampferrohre (Insertliner)

Substanz	Detektionsgrenzen bei Verwendung verschiedener Glasverdampferrohre [pg/ μ L]			
	desaktivierter Insertliner mit Verwirbelungseinstichen (1. Wiederholungsmessung)	Insertliner mit silanisierter Glaswolle (1. Wiederholungsmessung)	desaktivierter Insertliner mit Verwirbelungseinstichen (2. Wiederholungsmessung)	Insertliner mit silanisierter Glaswolle (2. Wiederholungsmessung)
MBDD	< 5	< 5	< 5	< 5
DiBDD/F	< 5	< 5	< 5	< 5
TriBDD/F	< 5	< 5	< 5	< 5
TeBDD/F	< 5	< 10	< 10	< 10
PeBDD/F	< 10	< 100	< 50	< 50
HxBDD/F	< 50	< 500	< 100	< 100
HpBDF	< 100	> 2.500	> 500	> 500
OBDD	> 2.500	< 2.500	> 500	> 500

> 500 oder > 2500: bei der höchstkonzentrierten Standardlösung von 500 pg/ μ L bzw. 2500 pg/ μ L ist kein Signal erkennbar

Die erste Wiederholungsmessung des mit silanisierter Glaswolle gefüllten Verdampferrohres weicht stark von allen anderen Messungen ab. Ein Fehler bei der Durchführung des Versuches ist nicht festgestellt worden. Bei der zweiten Messung ist kein Unterschied der beiden Insertliner festzustellen. Aus den Wiederholungsmessungen zeigt sich eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für den desaktivierten Insertliner mit Verwirbelungseinstichen, wobei bei allen Messungen nur geringe Unterschiede gefunden werden. Alle Messungen der Realproben werden mit dem desaktivierten Glasverdampferrohr mit Verwirbelungseinstichen durchgeführt.

4.2 Untersuchungen der einzelnen Aufreinigungsschritte

In den folgenden Tabellen und Abbildungen werden folgende Bezeichnungen verwendet:

HpCDF (I): 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

HpCDF (II): 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

HxCDD (I): 1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxCDD

HxCDD (II): 1,2,3,7,8,9-HxCDD

HxCDF (I): 1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxCDF

HxCDF (II): 2,3,4,6,7,8-HxCDF

HxCDF (III): 1,2,3,7,8,9-HxCDF

PeBDF (I): 1,2,3,7,8-PeBDF

PeBDF (II): 2,3,4,7,8-PeBDF

PeCDF (I): 1,2,3,7,8-PeCDF

PeCDF (II): 2,3,4,7,8-PeCDF

PeBDPE (I), PeBDPE (II), PeBDPE (III), HxBDPE (I), HxBDPE (II), OBDPE (I), OBDPE (II), NoBDPE (I) und NoBDPE (II) sind in der Referenzlösung vorkommende PBDPE, für die außer dem Homologengrad keine weiteren Kenntnisse über die Substitution vorliegen.

4.2.1 Aluminiumoxidsäule

Die Verteilung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel in den einzelnen Fraktionen der im Standardaufreinigungsverfahren eingesetzten Makro-Aluminiumoxidsäule zeigt **Abbildung 14**.

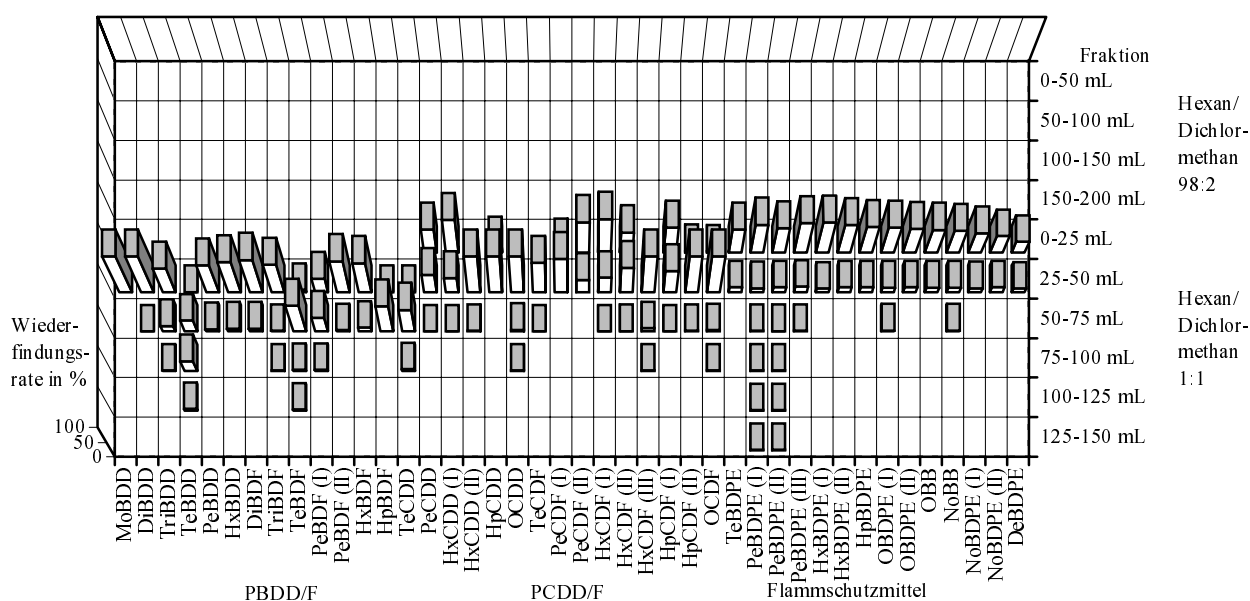


Abbildung 14: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der Makro-Aluminiumoxidsäule

Alle untersuchten Substanzen eluieren wie erwartet in der Hexan/Dichlormethan 1:1-Fraktion. Die Elutionsreihenfolge läßt sich in folgende Gruppen einteilen, bei denen jeweils nur die Hexan/Dichlormethan 1:1-Fractionen gezählt werden:

- I) Überwiegend in der ersten Hexan/Dichlormethan 1:1-Fraktion eluieren HxCDD (I), PeCDF (II) und HxCDF (I) sowie alle untersuchten Flammschutzmittel.
- II) Gleichmäßig verteilt auf die erste und zweite Fraktion werden PeCDD, HxCDF (II) und HpCDF (I) gefunden.
- III) Nahezu ausschließlich in der zweiten Fraktion befinden sich MBDD, DiBDD, TriBDD, PeBDD, HxBDD, DiBDF, TriBDF, PeBDF (II), HxBDF sowie außer TeCDD alle noch nicht erwähnten PCDD/F.
- IV) PeBDF (I) wird gleichmäßig in der zweiten und dritten Fraktion verteilt.
- V) Überwiegend in der dritten Fraktion treten TeBDF, HpBDF und TeCDD auf.
- VI) Zuletzt wird TeBDD in der dritten und vierten Fraktion eluiert.

Die Gesamtwiederfindungsraten ohne Berücksichtigung der Teilfraktionierung sind aus **Tabelle 29** ersichtlich. Hier sind zum einen die Summen der Wiederfindungsraten der Teilfraktionierung und zum anderen die Wiederfindungsraten bei einem Versuch ohne Teilfraktionierung dargestellt.

Eine Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F wird nicht erreicht, da alle untersuchten Substanzen im Hexan/Dichlormethan 1:1-Lösungsmittelgemisch eluieren. Qualitative Vorversuche zeigen, daß durch die Makroaluminiumoxidsäule eine Abtrennung von Chlorbenzolen, polychlorierten Biphenylen und teilweise von polychlorierten Diphenylethern erreicht wird. Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe werden dagegen nicht abgetrennt.

Tabelle 29: Wiederfindungsraten der Makro-Aluminiumoxidsäule

Substanz	Summe der Wiederfindungsraten bei der Fraktionierung [%]		Wiederfindungsraten ohne Fraktionierung [%]		Literatur [62] [%]
	Hexan/Dichlor-methan 98:2	Hexan/Dichlor-methan 1:1	Hexan/Dichlor-methan 98:2	Hexan/Dichlor-methan 1:1	Hexan/Dichlor-methan 1:1
MBDD	n. n.	100	n. n.	105	64 71
DiBDD	n. n.	102	n. n.	89	
TriBDD	n. n.	86	n. n.	76	
TeBDD	n. n.	70	n. n.	86	
PeBDD	n. n.	83	n. n.	88	
HxBDD	n. n.	93	n. n.	82	
DiBDF	n. n.	100	n. n.	79	65 69 69
TriBDF	n. n.	77	5	57	
TeBDF	n. n.	92	n. n.	82	
PeBDF (I)	n. n.	85	n. n.	105	
PeBDF (II)	n. n.	91	n. n.	93	
HxBDF	n. n.	94	n. n.	96	
HpBDF	n. n.	75	n. b.	n. b.	
TeCDD	n. n.	71	n. n.	109	
PeCDD	n. n.	110	n. n.	132	
HxCDD (I)	n. n.	123	n. n.	136	
HxCDD (II)	n. n.	117	n. n.	133	
HpCDD	n. n.	130	n. n.	116	
OCDD	n. n.	125	n. n.	101	
TeCDF	n. n.	84	n. n.	108	
PeCDF (I)	n. n.	106	n. n.	129	
PeCDF (II)	n. n.	113	n. n.	133	
HxCDF (I)	n. n.	127	n. n.	129	
HxCDF (II)	n. n.	121	n. n.	129	
HxCDF (III)	n. n.	116	n. n.	147	
HpCDF (I)	n. n.	125	n. n.	126	
HpCDF (II)	n. n.	129	n. n.	116	
OCDF	n. n.	128	n. n.	98	
TeBDPE	n. n.	73	2	95	
PeBDPE (I)	n. n.	91	3	91	
PeBDPE (II)	n. n.	81	1	93	
PeBDPE (III)	n. n.	95	5	69	
HxBDPE (I)	n. n.	87	n. n.	86	
HxBDPE (II)	n. n.	85	n. n.	66	
HpBDPE	n. n.	70	n. n.	101	
OBDE (I)	n. n.	81	n. n.	96	
OBDE (II)	n. n.	75	n. n.	87	
OBB	n. n.	72	n. n.	92	
NoBB	n. n.	72	n. n.	83	
NoBDPE (I)	n. n.	62	n. n.	70	
NoBDPE (II)	n. n.	57	n. n.	65	
DeBDPE	n. n.	38	n. n.	34	

n. b.: nicht bestimmbar

n. n.: nicht nachgewiesen

4.2.2 Ergebnisse der Dünnschichtchromatographieversuche zum Lösungsmittlersatz

Bei dünnenschichtchromatographischen Untersuchungen werden bei der Verwendung von Kieselgel (**Kapitel 3.1.3**) die in **Tabelle 30** dargestellten R_F -Werte beobachtet. Aluminiumoxid als Adsorbens führt zu den in **Tabelle 31** gezeigten Retentionsfaktoren.

Tabelle 30: R_F -Werte bei der Verwendung von Kieselgel als Adsorbens

Substanz	R_F -Werte mit Hexan als Laufmittel	R_F -Werte mit Heptan als Laufmittel
PBDD/F	0,45	0,46
polychlorierte Biphenyle	0,45	0,44
polychlorierte Diphenylether	0,34 0,60	0,38 0,60
Flammschutzmittel	0,49	0,52
Chlorbenzole	0,65	0,66

Tabelle 31: R_F -Werte bei der Verwendung von Aluminiumoxid als Adsorbens

Substanz	R_F -Werte bei der Verwendung von					
	Hexan	Heptan	Hexan/Dichlor- methan 98:2	Heptan/Essigsäure- ethylester 99:1	Hexan/Dichlor- methan 1:1	Heptan/Essigsäure- ethylester 9:1
PBDD/F	0,36-0,38 0,40-0,43	0,41-0,43 0,46-0,49	0,43-0,47 0,50-0,53	0,50-0,54 0,56-0,59	0,84	0,70
PCB	0,56 0,62 0,69	0,61 0,68 0,74	0,61 0,69 0,74	0,66 0,72 0,78	0,89	0,72 0,78
PCDPE	0,47 0,53 0,66	0,53 0,57 0,72	0,55 0,59 0,65	0,59 0,64 0,78	0,89	0,68 0,72 0,79
FSM	0,46	0,48 0,52	0,50	0,59 0,72	0,86	0,71
CB	0,69	0,76	0,73	0,77	0,92	0,80
PAK	0,19 0,22 0,34 0,42	0,21 0,26 0,31 0,39 0,46	0,24 0,27 0,33 0,41 0,49	0,32 0,35 0,40 0,47 0,54	0,81 0,82 0,85	0,52 0,57 0,61 0,66

Der Ersatz von Hexan durch Heptan bei der Verwendung von Kieselgel als Adsorbens zeigt nur minimale Veränderungen der R_F -Werte (**Tabelle 30**).

In der PCDD/F-Analytik ist der Ersatz von Hexan durch Heptan bei der gemischten Kieselgelsäule problemlos möglich [207].

Bei der Verwendung von Aluminiumoxid als Adsorbens wird ein Anstieg der R_F -Werte beim Übergang von Hexan auf Heptan bzw. von Hexan/Dichlormethan 98:2 auf Heptan/Essigsäureethylester 99:1 beobachtet (**Tabelle 31**). Bei der Substitution dieser muß das Elutionsmittelvolumen der ersten beiden Fraktionen verringert werden. Im Gegensatz dazu sinken die R_F -Werte bei Verwendung von Heptan/Essigsäureethylester 9:1 anstelle von Hexan/Dichlormethan 1:1. Das Elutionsvolumen dieser Fraktion muß deshalb vergrößert werden.

Die in Kapitel 4.2.1 erwähnte Abtrennung der PCB, PCDE und Chlorbenzole, die in den ersten Fraktionen gefunden werden, korrespondiert mit den gegenüber den PBDD/F höheren R_F -Werten. Die Dünnschichtchromatographieversuche sind daher trotz der nicht mit dem Alumina B identischen Aluminiumoxidbeschichtung der DC-Karte geeignet, um die Trennleistung abzuschätzen.

4.2.3 Modifizierte Aluminiumoxidsäule

Der aus den dünnsschichtchromatographischen Untersuchungen beobachtete mögliche Ersatz von Hexan/Dichlormethan durch Heptan/Essigsäureethylester wird auf die Makro-Aluminiumoxidsäule übertragen. In **Abbildung 15** ist die Verteilung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel in den einzelnen Fraktionen der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule bei der Verwendung von 20 g Aluminiumoxid dargestellt.

Im Gegensatz zur Elution mit Hexan/Dichlormethan eluieren bei der Verwendung von Heptan/Essigsäureethylester und 20 g Alumina B Teile der dotierten Flammschutzmittel, aber auch einige PCDD/F bereits in der Heptan/Essigsäureethylester 99:1-Fraktion. Eine Adsorptionsmenge von 20 g Alumina B reicht nicht zur Fraktionierung aus. Die Ergebnisse der aus diesem Grund mit 25 g Adsorptionsmittel durchgeführten Versuche zeigt **Abbildung 16**.

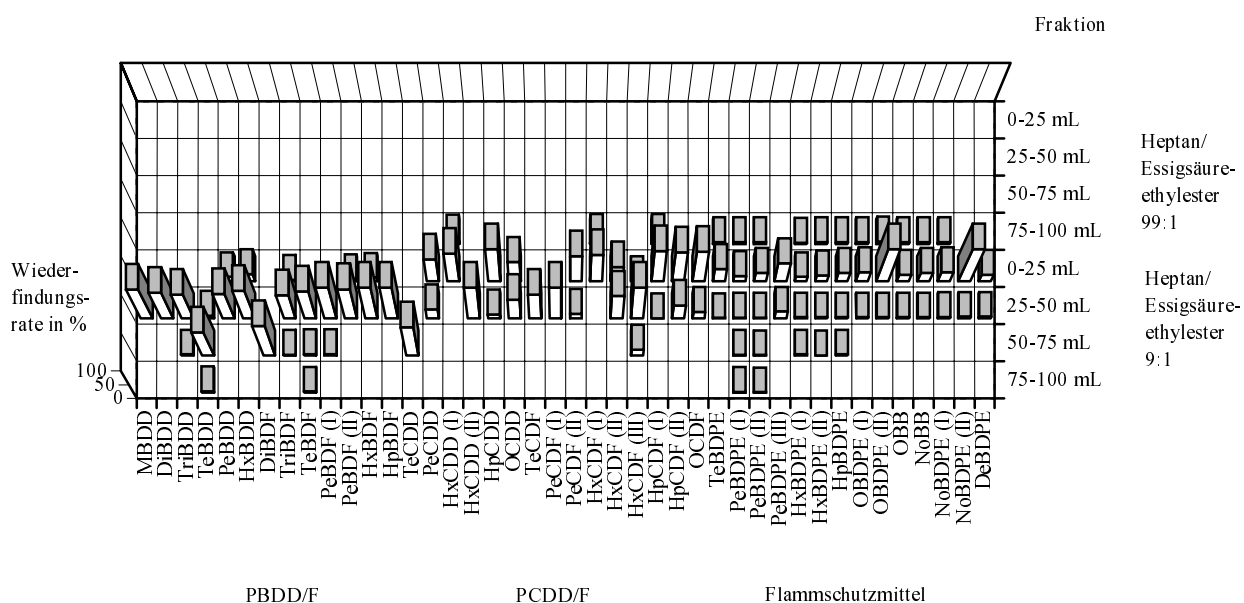


Abbildung 15: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule mit 20 g Adsorbens

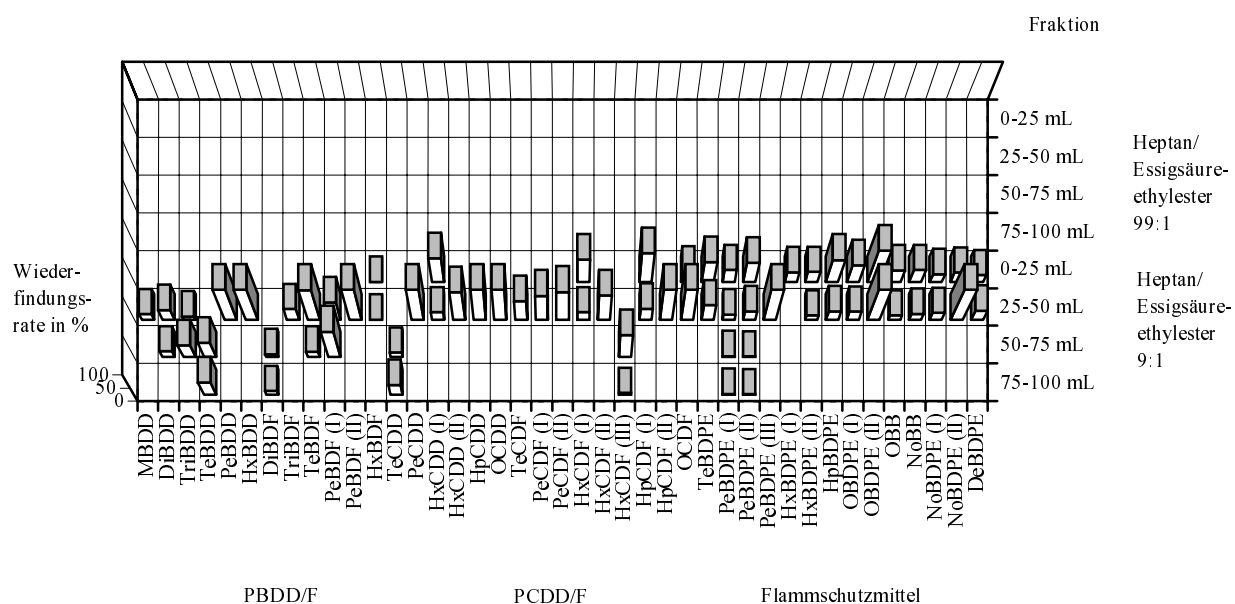


Abbildung 16: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule mit 25 g Adsorbens

Die untersuchten Substanzen eluieren in folgenden Gruppen, wobei nur die Heptan/Essigsäureethylester 9:1-Fractionen der Fraktionierung mit 25 g Alumina B angegeben sind:

- I) HxCDD (I), HxCDF (I), HpCDF (I) und HxBDF sowie alle Flammschutzmittel außer PeBDPE (III), NoBDPE (II) und DeBDPE eluieren überwiegend in der ersten Heptan/Essigsäureethylester 9:1- Fraktion.
- II) HpCDD, PeCDF (I), HpCDF (II), OCDF und die restlichen Flammschutzmittel werden in der ersten und zweiten Fraktion gefunden, wobei der größte Teil in der zweiten Fraktion auftritt.
- III) MBDD, PeBDD, HxBDD, TriBDF, TeBDF, PeBDF (II) und alle fehlenden PCDD/F außer TeCDD und HxCDF (II) treten fast ausschließlich in der zweiten Fraktion auf.
- IV) DiBDD, TriBDD, PeBDF (I) werden verteilt über die zweite und dritte Fraktion gefunden.
- V) HxCDF (III) eluiert in der dritten Fraktion.
- VI) Zuletzt eluieren TeBDD, DiBDF und TeCDD.

Die Elutionsreihenfolge ändert sich beim Ersatz von Hexan/Dichlormethan durch Heptan/Essigsäureethylester. Besonders stark sind diese Änderungen bei DiBDF, das später eluiert, und bei TeBDF und HxBDF, die ein geringeres Elutionsvolumen besitzen.

Die Gesamtwiederfindungsraten ohne Berücksichtigung der Teilfraktionierung sind aus **Tabelle 32** ersichtlich. Die niedrigen Wiederfindungsraten der höherbromierten Flammschutzmittel bei der Verwendung von Heptan/Essigsäureethylester mit Aluminiumoxid als Adsorbens treten auch bei der Einzelanalytik von Flammschutzmitteln auf [237].

Eine Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F wird wie bei der Verwendung von Hexan/Dichlormethan als Lösungsmittel nicht erreicht.

Der für die PCDD/F-Analytik beschriebene Ersatz von Hexan/Dichlormethan durch Heptan/Essigsäureethylester bei der Makro-Aluminiumoxidsäule [207, 208, 238] ist bei Verwendung von 25 g Alumina B auch für die PBDD/F-Analytik möglich.

Tabelle 32: Wiederfindungsraten der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule

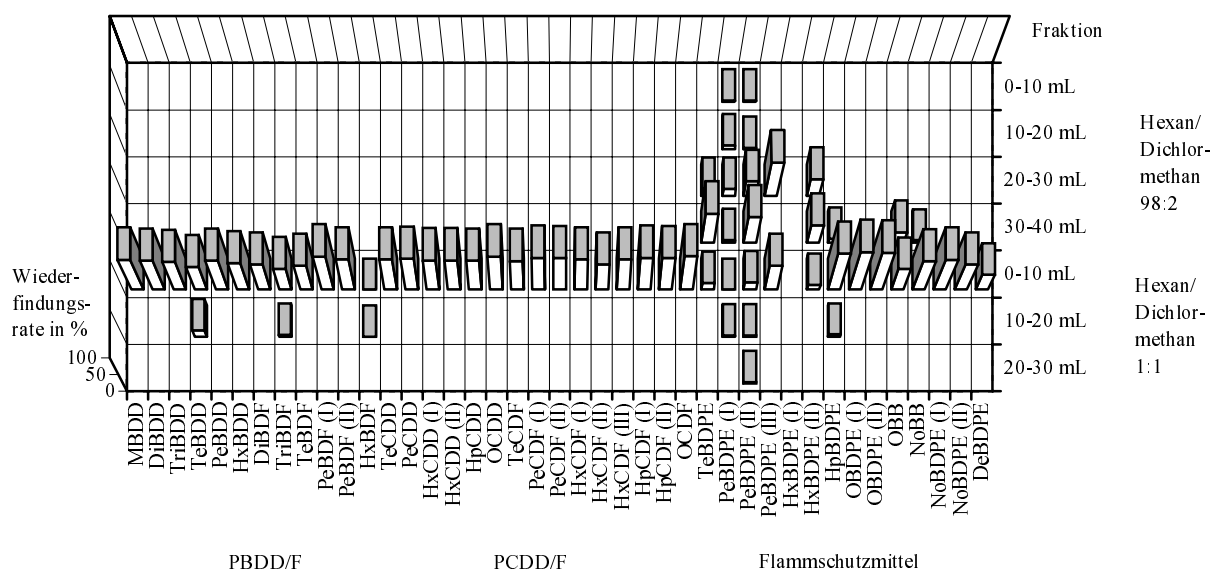
Substanz	Summe der Wiederfindungsraten bei der Fraktionierung [%]		Wiederfindungsraten ohne Fraktionierung [%]		Literatur [238] [%]
	Heptan/Essigsäure-ethylester 99:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 9:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 99:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 9:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 9:1
MBDD	n. n.	19	n. n.	125	
DiBDD	n. n.	54	n. n.	78	
TriBDD	n. n.	54	6	69	
TeBDD	n. n.	99	n. n.	73	
PeBDD	n. n.	132	n. n.	72	
HxBDD	n. n.	177	n. n.	71	
DiBDF	n. n.	26	n. n.	69	
TriBDF	n. n.	36	6	52	
TeBDF	n. n.	130	n. n.	69	
PeBDF (I)	n. n.	148	n. n.	86	
PeBDF (II)	n. n.	120	n. n.	74	
HxBDF	n. n.	78	n. n.	33	
TeCDD	n. n.	55	n. n.	107	95
PeCDD	n. n.	105	n. n.	134	95
HxCDD (I)	n. n.	101	n. n.	121	88
HxCDD (II)	n. n.	92	n. n.	129	94
HpCDD	n. n.	136	n. n.	113	95
OCDD	n. n.	118	n. n.	94	96
TeCDF	n. n.	62	n. n.	105	92
PeCDF (I)	n. n.	80	n. n.	123	94
PeCDF (II)	n. n.	93	n. n.	138	95
HxCDF (I)	n. n.	97	n. n.	115	84
HxCDF (II)	n. n.	81	n. n.	119	91
HxCDF (III)	n. n.	87	n. n.	137	89
HpCDF (I)	n. n.	129	n. n.	112	92
HpCDF (II)	n. n.	124	n. n.	108	97
OCDF	n. n.	149	n. n.	85	93
TeBDPE	n. n.	121	2	79	
PeBDPE (I)	n. n.	65	4	17	
PeBDPE (II)	n. n.	106	1	39	
PeBDPE (III)	n. n.	143	6	61	
HxBDPE (I)	n. n.	31	n. n.	10	
HxBDPE (II)	n. n.	47	n. n.	11	
HpBDPE	n. n.	106	n. n.	37	
OBDPE (I)	n. n.	82	n. n.	33	
OBDPE (II)	n. n.	gestört	n. n.	gestört	
OBB	n. n.	51	n. n.	19	
NoBB	n. n.	59	n. n.	30	
NoBDPE (I)	n. n.	48	n. n.	24	
NoBDPE (II)	n. n.	gestört	n. n.	gestört	
DeBDPE	n. n.	52	n. n.	37	

n. n.: nicht nachgewiesen

Die Ergebnisse aus den dünnstschichtchromatographischen Versuchen zur Verringerung der Lösungsmittelmengen der Heptan/Essigsäureethylester 99:1-Fraktion und der Erhöhung der 9:1-Fraktion werden durch die Resultate der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule bestätigt.

4.2.4 Mini-Aluminiumoxidsäule

Die Verteilung der Substanzen in den einzelnen Fraktionen der Mini-Aluminiumoxidsäule bei der Elution mit Hexan/Dichlormethan zeigt **Abbildung 17**.



HxBDPE (I) ist bei der Bestimmung gestört.

Abbildung 17: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der Mini-Aluminiumoxidsäule

Alle PBDD/F und PCDD/F eluieren in der ersten und zweiten Fraktion des Hexan/Dichlormethan 1:1-Gemisches. Die Flammschutzmittel werden zum Teil schon in der Hexan/Dichlormethan 98:2-Fraktion gefunden, wobei allerdings keine vollständige Abtrennung erreicht wird. Die Gesamtwiederfindungsraten ohne Berücksichtigung der Teilfraktionierung sind in **Tabelle 33** dargestellt. Die hohen Werte der PCDD/F-Wiederfindungsraten beruhen auf der geringen Empfindlichkeit des GC/MS-Meßsystems zum Zeitpunkt der Messung. Die im Vergleich zu den PBDD/F (100 ng) und Flammschutzmitteln (20.000 ng) geringere Dotierung (5 ng) führt zu größeren Schwankungen bei der Bestimmung der Konzentrationen der PCDD/F.

Tabelle 33: Wiederfindungsraten der Mini-Aluminiumoxidsäule

Substanz	Summe der Wiederfindungsraten bei der Fraktionierung [%]		Wiederfindungsraten ohne Fraktionierung [%]	
	Hexan/Dichlormethan 98:2	Hexan/Dichlormethan 1:1	Hexan/Dichlormethan 98:2	Hexan/Dichlormethan 1:1
MBDD	n. n.	80	n. n.	95
DiBDD	n. n.	78	n. n.	73
TriBDD	n. n.	74	n. n.	68
TeBDD	n. n.	79	n. n.	76
PeBDD	n. n.	77	n. n.	70
HxBDD	n. n.	71	n. n.	63
DiBDF	n. n.	68	n. n.	63
TriBDF	n. n.	56	n. n.	50
TeBDF	n. n.	65	n. n.	68
PeBDF (I)	n. n.	88	n. n.	86
PeBDF (II)	n. n.	81	n. n.	72
HxBDF	n. n.	107	n. n.	83
TeCDD	n. n.	81	n. n.	110
PeCDD	n. n.	83	n. n.	131
HxCDD (I)	n. n.	78	n. n.	133
HxCDD (II)	n. n.	79	n. n.	129
HpCDD	n. n.	78	n. n.	121
OCDD	n. n.	88	n. n.	95
TeCDF	n. n.	77	n. n.	109
PeCDF (I)	n. n.	85	n. n.	153
PeCDF (II)	n. n.	84	n. n.	141
HxCDF (I)	n. n.	81	n. n.	191
HxCDF (II)	n. n.	68	n. n.	124
HxCDF (III)	n. n.	81	n. n.	144
HpCDF (I)	n. n.	85	n. n.	133
HpCDF (II)	n. n.	85	n. n.	119
OCDF	n. n.	89	n. n.	96
TeBDPE	98	18	8	88
PeBDPE (I)	37	4	38	55
PeBDPE (II)	117	22	10	87
PeBDPE (III)	81	64	n. n.	63
HxBDPE (I)	gestört	n. n.	49	44
HxBDPE (II)	87	13	9	57
HpBDPE	11	102	3	90
OBBDPE (I)	n. n.	108	n. n.	83
OBBDPE (II)	n. n.	99	n. n.	76
OBBD	27	55	10	77
NoBB	6	76	7	73
NoBDPE (I)	n. n.	80	n. n.	58
NoBDPE (II)	n. n.	68	n. n.	53
DeBDPE	n. n.	40	n. n.	31

n. n.: nicht nachgewiesen

4.2.5 Modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

Der bei der Makro-Aluminiumoxidsäule erreichte Lösungsmittlersatz von Hexan/Dichlormethan durch Heptan/Essigsäureethylester wird auch für die Mini-Aluminiumoxidsäule angestrebt. Die Verteilung der PBDD/F, PCDD/F und der Flammschutzmittel in den einzelnen Teilfraktionen bei der Elution mit Heptan/Essigsäureethylester und der Verwendung von 2,5 g Alumina B ist aus **Abbildung 18** ersichtlich.

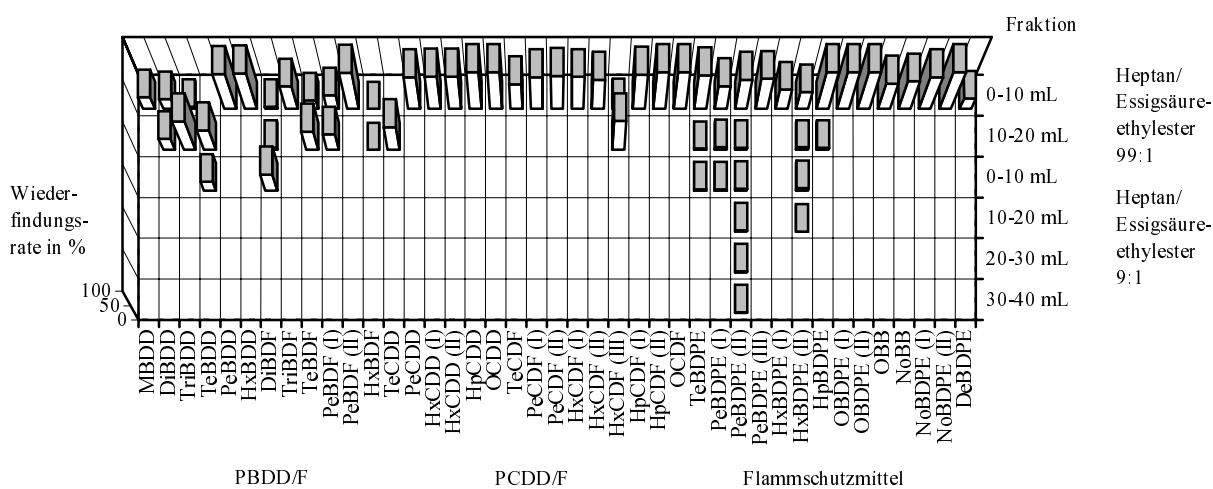


Abbildung 18: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule mit 2,5 g Adsorbens

Bei der Elution mit Heptan/Essigsäureethylester und der Verwendung von 2,5 g Aluminiumoxid wird nur eine geringe Fraktionierung beobachtet. Fast alle untersuchten Substanzen werden bereits in der ersten Fraktion des 99:1-Gemisches eluiert. Eine Abtrennung unpolarerer Störkomponenten, die mit der ersten Fraktion abgetrennt werden sollen, ist somit nicht mehr möglich. Die Aufreinigungswirkung der Mini-Aluminiumoxidsäule wird dadurch verringert.

Für die PCDD/F liegen bereits Untersuchungen mit vergrößerten Adsorptionsmittelmengen von 2,5 g bis 4 g Aluminiumoxid vor [208, 238], wobei eine Menge von 4 g als optimal angesehen wird. Die Ergebnisse entsprechender Versuche zeigt **Abbildung 19**.

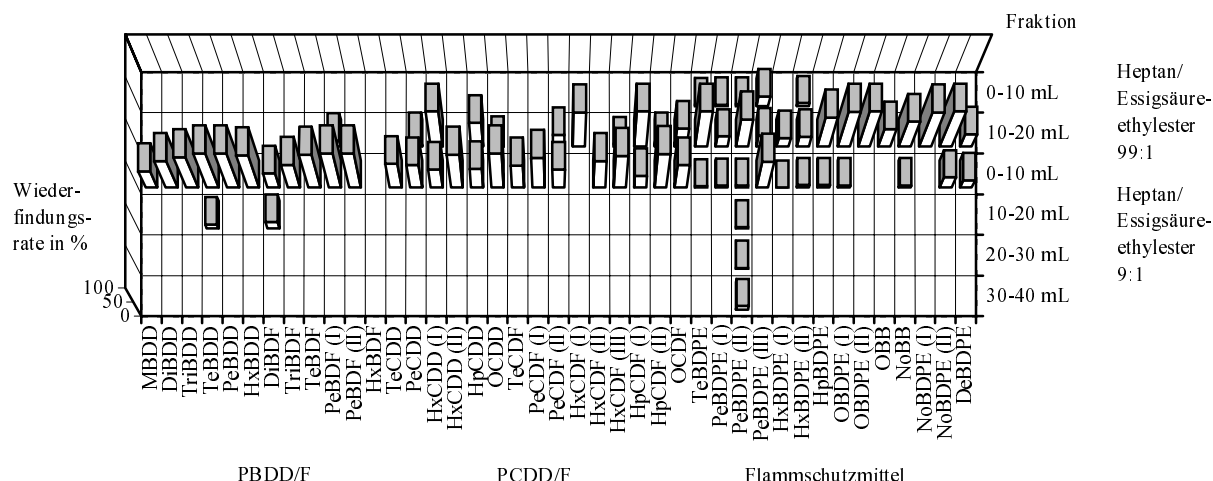


Abbildung 19: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule mit 4 g Adsorbens

Auch bei einer Adsorptionsmittelmenge von 4 g Aluminiumoxid treten PeBDF (I), alle Hx- bis OCDD/F außer HxCDD (II) und HxCDF (II) sowie alle Flammschutzmittel teilweise in der Heptan/Essigsäureethylester 99:1-Fraktion auf. Die vollständige Elution aller PCDD/F in der polareren Heptan/Essigsäureethylester 9:1-Fraktion wird entgegen den bekannten Untersuchungen [208, 238] nicht beobachtet. Somit treten selektive Verluste einzelner PCDD/F auf. Die im Vergleich zu den PCDD/F später eluierenden PBDD/F werden aber nahezu vollständig in dem polareren Lösungsmittelgemisch gefunden. Die Gesamtwiederfindungsraten ohne Teilfraktionierung zeigt **Tabelle 34**.

Zum Vergleich mit den bekannten Methoden werden aber trotz der Verluste der PCDD/F auch Untersuchungen mit der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule als Clean-up-Schritt bei den Realproben durchgeführt.

Tabelle 34: Wiederfindungsraten der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule

Substanz	Summe der Wiederfindungsraten bei der Fraktionierung [%]		Wiederfindungsraten ohne Fraktionierung [%]		Literatur [238] [%]
	Heptan/Essigsäure-ethylester 99:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 9:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 99:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 9:1	Heptan/Essigsäure-ethylester 9:1
MBDD	n. n.	49	n. n.	35	
DiBDD	n. n.	79	n. n.	71	
TriBDD	n. n.	91	n. n.	52	
TeBDD	n. n.	117	n. n.	46	
PeBDD	n. n.	111	n. n.	42	
HxBDD	n. n.	96	n. n.	n. n.	
DiBDF	n. n.	66	n. n.	59	
TriBDF	n. n.	68	n. n.	42	
TeBDF	n. n.	97	n. n.	41	
PeBDF (I)	18	122	n. n.	45	
PeBDF (II)	n. n.	114	n. n.	42	
HxBDF	gestört	gestört	gestört	gestört	
TeCDD	n. n.	71	n. n.	110	97
PeCDD	20	67	n. n.	126	98
HxCDD (I)	103	55	120	n. n.	94
HxCDD (II)	n. n.	97	n. n.	114	88
HpCDD	68	55	n. n.	gestört	98
OCDD	8	107	n. n.	66	107
TeCDF	n. n.	66	n. n.	103	97
PeCDF (I)	n. n.	88	n. n.	102	96
PeCDF (II)	35	53	n. n.	107	97
HxCDF (I)	97	n. n.	115	n. n.	93
HxCDF (II)	n. n.	79	n. n.	94	98
HxCDF (III)	7	94	n. n.	102	101
HpCDF (I)	117	35	107	n. n.	96
HpCDF (II)	20	100	n. n.	73	106
OCDF	52	67	n. n.	57	98
TeBDPE	114	2	61	17	
PeBDPE (I)	34	5	18	11	
PeBDPE (II)	93	18	38	10	
PeBDPE (III)	59	77	n. n.	37	
HxBDPE (I)	25	n. n.	12	8	
HxBDPE (II)	37	7	13	6	
HpBDPE	83	7	41	6	
OBDPE (I)	100	6	42	n. n.	
OBDPE (II)	184	n. n.	111	n. n.	
OBB	50	n. n.	22	n. n.	
NoBB	72	7	35	n. n.	
NoBDPE (I)	98	n. n.	45	n. n.	
NoBDPE (II)	119	30	14	n. n.	
DeBDPE	36	22	25	n. n.	

n. n.: nicht nachgewiesen

4.2.6 Gemischte Kieselgelsäule

Die gemischte Kieselgelsäule erlaubt die Abtrennung organischer, oxidierbarer oder sulfonierbarer Matrixbestandteile und Störsubstanzen. Hierzu gehören beispielsweise die nicht mit Hilfe der Aluminiumoxidsäule abtrennbaren polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Eine Abtrennung anderer Matrixbestandteile (z. B.: Carbonsäuren) durch die basische Schicht der gemischten Kieselgelsäule ist ebenfalls möglich. Diese Säule ist ein typischer Bestandteil der PXDD/F-Aufarbeitung. Daher sind nur Versuche mit Heptan durchgeführt worden, das Hexan ersetzen soll. Die Wiederfindungsraten der PBDD/F, PCDD/F und Flammenschutzmittel bei der Verwendung von Heptan zeigt **Tabelle 35**. Bei MBDD werden leichte Verluste festgestellt. Insgesamt betragen die Wiederfindungsraten für die PBDD/F und PCDD/F sonst über 70 %. Der Ersatz von Hexan durch Heptan ist bei diesem Clean-up-Schritt somit möglich.

Anhand der Verfärbung der sauren Kieselgelschicht kann bei der Aufreinigung überprüft werden, ob die Menge an Kieselgel zur Oxidation der Störkomponenten und Matrixbestandteile ausreicht. Bei durchgehender Verfärbung der gesamten sauren Kieselgelschicht ist eine zweite Kieselgelsäule zur Aufreinigung anzuschließen.

4.2.7 Kieselgelrückflußkochen

Für die PCDD/F wird auch eine Rückflußbehandlung des Probenextraktes mit saurem Kieselgel und Hexan als Lösungsmittel verwendet. Eine Kieselgelmenge von 25 g zeigt hierbei die geringsten Verluste [207, 208, 238]. Beim Einsatz von 37,5 g oder 50 g Kieselgel sinken die Wiederfindungsraten der PCDD/F von 97 % auf 93 % bzw. 77 %. Die Wiederfindungsraten dieses Aufreinigungsschrittes mit 25 g saurem Kieselgel sind in **Tabelle 35** beschrieben.

Tabelle 35: Wiederfindungsraten der gemischten Kieselgelsäule und der Kieselgelrückflußbehandlung mit 25 g saurem Kieselgel

	Wiederfindungsraten bei der Kieselgelsäule [%]	Literatur [%] [62]	Wiederfindungsraten bei der Rückflußbehandlung [%]	Literatur [238]
MBDD	44		n. n.	
DiBDD	78		61	
TriBDD	81		62	
TeBDD	80	100	55	
PeBDD	73	73	47	
HxBDD	76		52	
DiBDF	78		68	
TriBDF	81		61	
TeBDF	81	100	60	
PeBDF (I)	73	76	45	
PeBDF (II)	75	76	43	
HxBDF	87		62	
TeCDD	131		129	103
PeCDD	135		115	100
HxCDD (I)	129		110	91
HxCDD (II)	129		108	87
HpCDD	115		97	92
OCDD	87		61	98
TeCDF	109		94	91
PeCDF (I)	124		96	90
PeCDF (II)	132		114	90
HxCDF (I)	123		104	90
HxCDF (II)	124		100	88
HxCDF (III)	176		139	92
HpCDF (I)	127		98	94
HpCDF (II)	106		83	92
OCDF	84		58	93
TeBDPE	120	108	93	
PeBDPE (I)	93	98	69	
PeBDPE (II)	110	98	79	
PeBDPE (III)	90	98	63	
HxBDPE (I)	92	97	64	
HxBDPE (II)	88	97	58	
HpBDPE	88		58	
OBDPE (I)	88		62	
OBDPE (II)	81		60	
OBB	86		60	
NoBB	83		56	
NoBDPE (I)	81		45	
NoBDPE (II)	62		55	
DeBDPE	31		40	

MBDD wird nach der Kieselgelrückflußbehandlung nicht mehr gefunden. Dies kann an Adsorptionseffekten oder einer möglichen Reaktion von MBDD mit der Schwefelsäure, aber auch an der Flüchtigkeit der Substanz liegen. Die anderen Wiederfindungsraten liegen über 50 %, wodurch ein Einsatz in der PBDD/F-Analytik prinzipiell möglich ist. Im Vergleich zur Kieselgelsäule sind die Wiederfindungen aber schlechter. Außerdem muß aufgrund der auf 70 °C zu begrenzenden Reaktionstemperatur Hexan als Lösungsmittel eingesetzt werden, das aufgrund seiner toxischen Eigenschaften ersetzt werden soll.

Eine Beurteilung, ob die Kieselgelmenge zur Oxidation der Störkomponenten ausreichend ist, kann ebenfalls nicht erfolgen, da das Kieselgel durchgängig gefärbt wird. Desweiteren fehlt im Vergleich zur gemischten Kieselgelsäule die Abtrennung von Störkomponenten durch die basische Schicht. Ein Ersatz der Kieselgelsäule durch Kieselgelrückflußbehandlung mit Hexan ist für die PBDD/F-Analytik deshalb nicht anzuraten.

4.2.8 Braunkohlekoks/Kieselgelsäule

Die Auftrennung eines Probenextraktes in Fraktionen planarer und nicht-planarer Substanzen erfolgt häufig mit Hilfe von Kohlesäulen. Hierbei treten die Schichtgitterstrukturen des Graphits in Wechselwirkung mit den planaren Stoffen, wodurch diese adsorbiert werden. Die nicht-planaren, weniger stark adsorbierten Substanzen lassen sich durch Spülen mit einem nicht-planaren Lösungsmittel wie Essigsäureethylester voreluieren. Die planaren Stoffe werden mit Toluol als planarem Lösungsmittel rückwärts eluiert. Die Versuche zur Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F sind in **Tabelle 36** dargestellt. Unterschiedliche Essigsäureethylestermengen zum Spülen werden dabei untersucht. Die Gesamtwiederfindungsraten betragen in der Regel 60 % bis 120 %. Eine Diskriminierung von MBDD und in geringerem Maße von TeCDD/F tritt in manchen Versuchen auf. Dies kann sowohl auf Adsorptionseffekte zurückgeführt werden, aber auch auf die Flüchtigkeit der Substanzen.

Tabelle 36: Wiederfindungsraten (WFR) der Braunkohlekoks/Kieselgelsäule

Substanz	WFR beim Spülen mit 5 mL Essigsäureethylester [%]			WFR beim Spülen mit 10 mL Essigsäureethylester [%]			WFR beim Spülen mit 15 mL Essigsäureethylester [%]		
	Essigsäure- ethylester	0-5 mL Toluol	6-10 ml Toluol	Essigsäure- ethylester	0-5 mL Toluol	6-10 ml Toluol	Essigsäure- ethylester	0-5 mL Toluol	6-10 ml Toluol
MBDD	n. n.	43	n. n.	n. n.	22	n. n.	n. n.	100	n. n.
DiBDD	n. n.	68	n. n.	n. n.	69	n. n.	n. n.	74	1
TriBDD	n. n.	75	4	n. n.	72	3	n. n.	69	4
TeBDD	n. n.	77	4	n. n.	64	4	n. n.	69	5
PeBDD	n. n.	82	6	n. n.	66	5	n. n.	74	6
HxBDD	n. n.	101	n. n.	n. n.	77	n. n.	n. n.	79	
DiBDF	n. n.	71	n. n.	n. n.	73	n. n.	n. n.	80	1
TriBDF	n. n.	77	3	n. n.	80	3	n. n.	75	3
TeBDF	n. n.	85	4	n. n.	78	4	n. n.	79	4
PeBDF (I)	n. n.	101	4	n. n.	77	4	n. n.	87	5
PeBDF (II)	n. n.	95	4	n. n.	84	3	n. n.	88	4
HxBDF	n. n.	103	n. n.	n. n.	82	n. n.	n. n.	83	5
HpBDF	n. n.	100	n. n.	n. n.	64	n. n.	n. n.	77	
TeCDD	n. n.	64	3	n. n.	56	2	n. n.	59	3
PeCDD	n. n.	101	4	n. n.	93	3	n. n.	92	5
HxCDD (I)	n. n.	111	5	n. n.	104	4	n. n.	97	6
HxCDD (II)	n. n.	111	6	n. n.	95	5	n. n.	98	7
HpCDD	n. n.	126	7	n. n.	118	6	n. n.	111	8
OCDD	n. n.	106	5	n. n.	89	6	n. n.	91	8
TeCDF	n. n.	70	2	n. n.	67	1	n. n.	65	2
PeCDF (I)	n. n.	101	4	n. n.	92	3	n. n.	91	4
PeCDF (II)	1	102	3	n. n.	102	2	n. n.	95	4
HxCDF (I)	1	112	5	n. n.	104	4	n. n.	96	6
HxCDF (II)	n. n.	108	7	n. n.	112	4	n. n.	104	7
HxCDF (III)	n. n.	105	5	n. n.	88	5	n. n.	100	6
HpCDF (I)	n. n.	112	7	n. n.	109	5	n. n.	99	8
HpCDF (II)	n. n.	127	5	n. n.	115	5	n. n.	116	7
OCDF	n. n.	105	6	n. n.	94	5	n. n.	94	8
TeBDPE	66	11	1	78	7	n. n.	76	3	1
PeBDPE (I)	80	13	2	97	8	2	97	4	2
PeBDPE (II)	63	19	2	78	12	2	77	8	2
PeBDPE (III)	76	33	3	96	22	3	106	16	3
HxBDPE (I)	94	13	3	109	7	n. n.	114	5	3
HxBDPE (II)	53	41	4	73	29	3	82	22	4
HpBDPE	66	26	4	84	14	3	97	10	4
OBBDPE (I)	34	45	4	50	25	3	63	21	4
OBBDPE (II)	57	30	4	75	13	3	103	10	3
OBB	73	9	3	83	6	3	89	4	3
NoBB	80	6	3	86	4	n. n.	92	4	n. n.
NoBDPE (I)	15	50	4	24	21	4	37	21	4
NoBDPE (II)	9	60	4	19	22	4	32	22	4
DeBDPE	7	52	5	10	16	4	15	17	5

n. n.: nicht nachgewiesen

Die PCDD/F und PBDD/F werden dabei unabhängig von der Essigsäureethylestermenge fast ausschließlich mit den ersten 5 mL des Toluol/Diethylether-Gemisches eluiert. In der Essigsäureethylesterfraktion treten keine PXDD/F auf.

Die PBDPE zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Te- bis OBDPE, sowie O/NoBB finden sich überwiegend in der Essigsäureethylesterfraktion wieder, No- und DeBDPE verteilen sich auf die Essigsäureethylester- und die Toluolfraction. Durch Erhöhung der Essigsäureethylesterspülmenge von 5 mL auf 10 mL kann eine weitere Verlagerung in die Ethylacetatfraktion erreicht werden. Trotzdem verblieben aber bis zu 30 % der PBDPE in der Toluolfraction. Eine Erhöhung auf 15 mL bringt keine weitere Veränderung.

Zum Vergleich mit den bekannten Methoden werden aber trotz der unvollständigen Abtrennung der PBDPE auch Untersuchungen mit der Braunkohlekoks/Kieselgelsäule als Clean-up-Schritt bei den Realproben durchgeführt.

4.2.9 Braunkohlekoks/Celitesäule

Der Vergleich der Braunkohlekoks/Kieselgelsäule mit der Kohle/Celitesäule aus der EPA-Methode 8280 [213] ist in **Tabelle 37** dargestellt.

Die Abtrennungsraten der PBDPE von den PBDD/F sind durchgängig schlechter als bei der Braunkohlekoks/Kieselgelsäule. Beispielsweise steigen die Anteile der Te- bis HxBDPE in der Toluolfraction von etwa 10-20 % auf bis über 50 %. Weiterhin wird als eines der Lösungsmittel Methanol eingesetzt, das aufgrund seiner toxischen Eigenschaften nicht verwendet werden soll. Auf eine weitere Untersuchung der Braunkohlekoks/Celitesäule wird deshalb verzichtet. Alle Versuche zu den Kohlesäule werden ausschließlich mit der Braunkohlekoks/Kieselgelsäule durchgeführt.

Tabelle 37: Wiederfindungsraten der Braunkohlekoks/Celitesäule

Substanz	Wiederfindungsraten		Literatur-Wiederfindungsraten [62, 205]	
	in den gesammelten Spülfractionen [%]	in der Toluol-Fraktion [%]	in den gesammelten Spülfractionen [%]	in der Toluol-Fraktion [%]
MBDD	n. n.	1		
DiBDD	n. n.	9		
TriBDD	n. n.	7		
TeBDD	n. n.	88	2	95
PeBDD	n. n.	113	2	94
HxBDD	n. n.	62		
DiBDF	n. n.	1		85-86
TriBDF	n. n.	3		85-87
TeBDF	n. n.	97	1	87-90
PeBDF (I)	n. n.	119	1	75-98
PeBDF (II)	n. n.	109		75-98
HxBDF	gestört	gestört		52-90
TeCDD	n. n.	57		
PeCDD	n. n.	47		
HxCDD (I)	n. n.	80		
HxCDD (II)	n. n.	73		
HpCDD	n. n.	gestört		
OCDD	n. n.	68		
TeCDF	n. n.	71		
PeCDF (I)	n. n.	64		
PeCDF (II)	n. n.	85		
HxCDF (I)	n. n.	87		
HxCDF (II)	n. n.	86		
HxCDF (III)	n. n.	gestört		
HpCDF (I)	n. n.	gestört		
HpCDF (II)	n. n.	78		
OCDF	n. n.	72		
TeBDPE	100	45	109	4
PeBDPE (I)	73	38	108	4
PeBDPE (II)	59	68	108	4
PeBDPE (III)	51	124	108	4
HxBDPE (I)	72	54	62-73	22-32
HxBDPE (II)	41	gestört	62-73	22-32
HpBDPE	74	8	35-44	49-58
OBDPE (I)	82	13	8-20	75-83
OBDPE (II)	99	3	8-20	75-83
OBB	90	n. n.		
NoBB	84	n. n.		
NoBDPE (I)	84	15	n. n.	99-104
NoBDPE (II)	66	48	n. n.	99-104
DeBDPE	104	47		

n. n.: nicht nachgewiesen

4.2.10 Florisilsäulen

In **Abbildung 20** bis **Abbildung 24** sind die Verteilungen der untersuchten Substanzen bei der kleinen Florisilsäule (30 cm · 0,6 cm) mit verschiedenen Wassergehalten dargestellt.

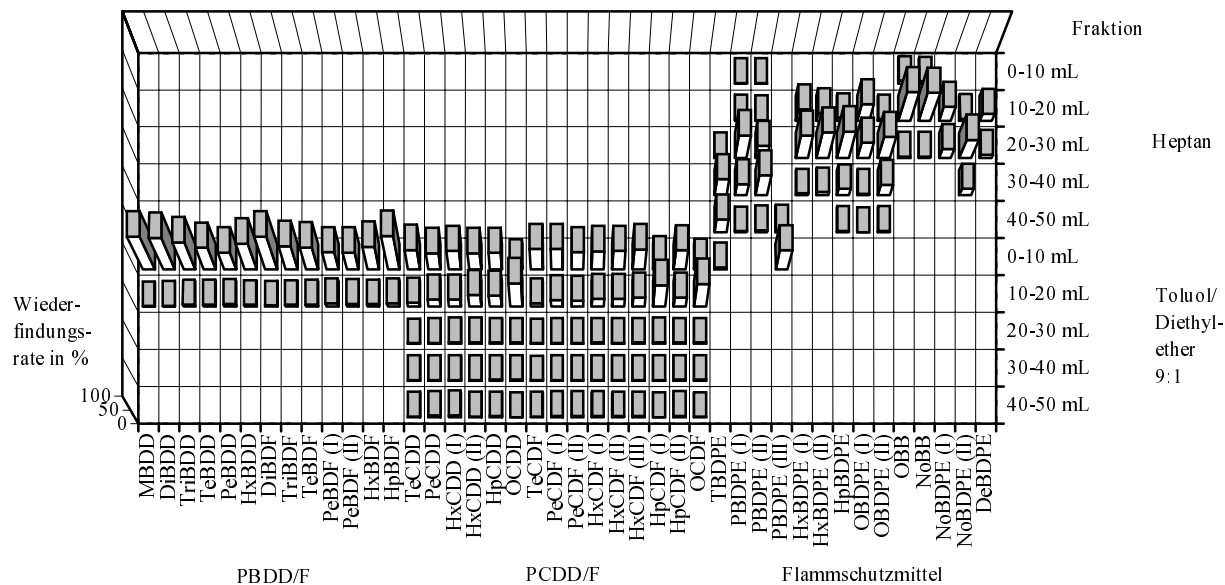


Abbildung 20: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 0 % Wassergehalt

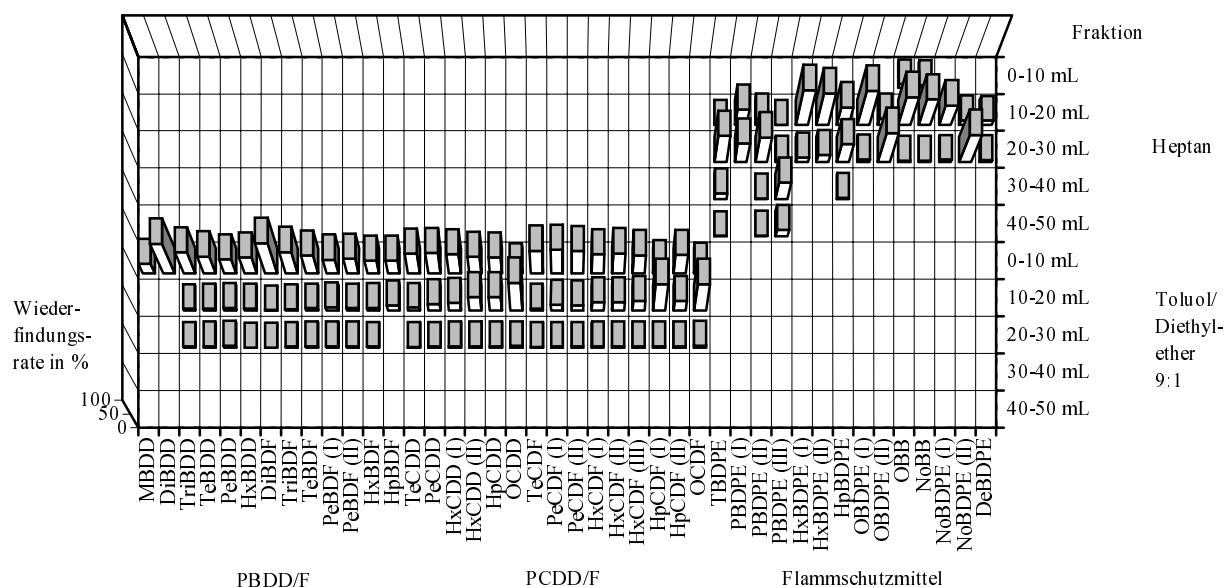


Abbildung 21: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt

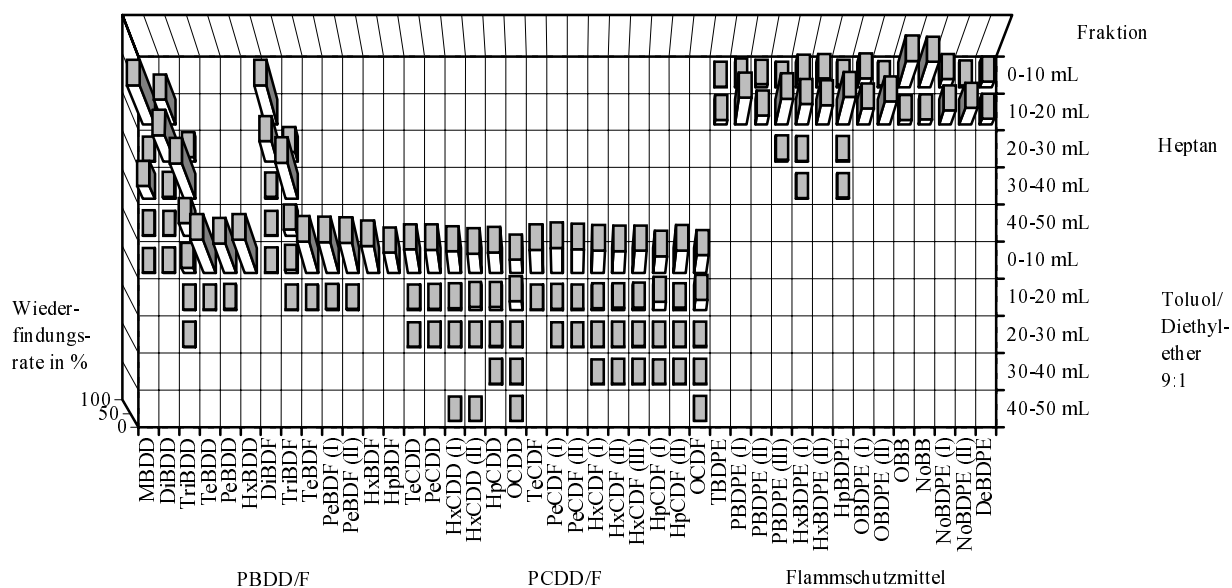


Abbildung 22: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 2 % Wassergehalt

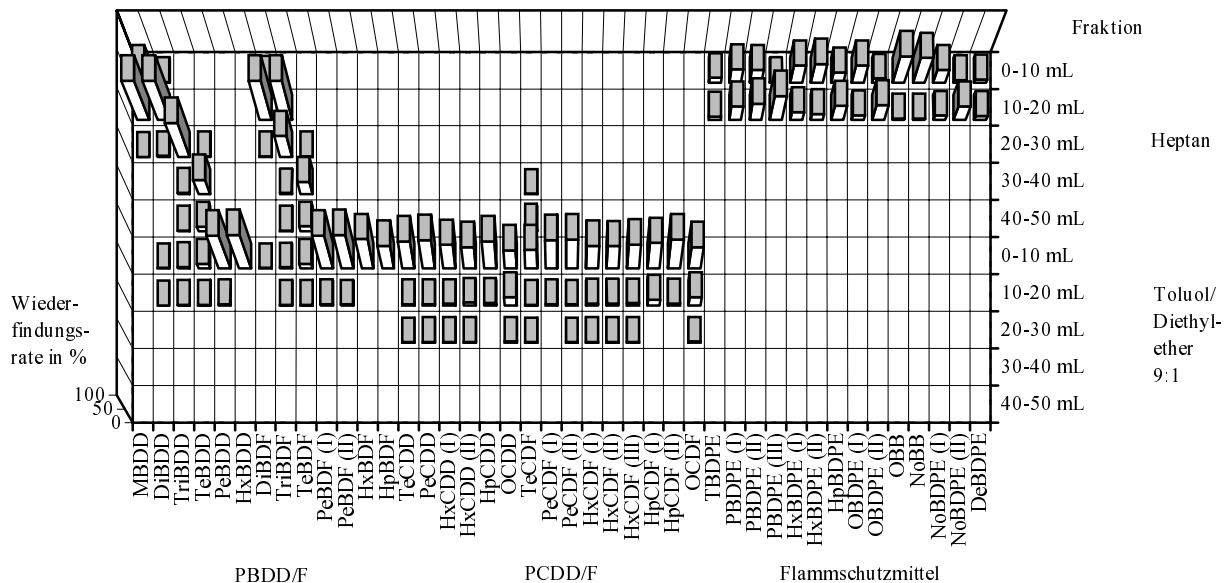


Abbildung 23: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 3 % Wassergehalt

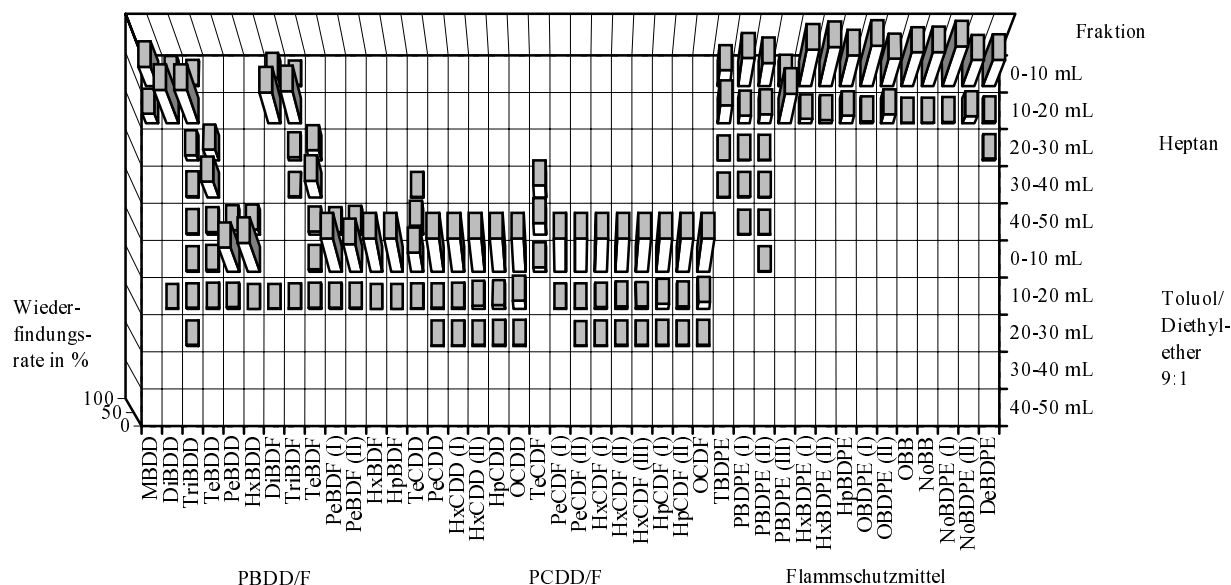


Abbildung 24: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 5 % Wassergehalt

Die Elutionsreihenfolge der Flammschutzmittel kann in sieben verschiedene Gruppen eingeteilt werden, die sich aus den Hauptfraktionen ergeben, in denen die Substanzen auftreten. Als Beispiel sind die Fraktionen bei der Florisilsäule mit 0 % Wasser angegeben (**Abbildung 20**).

- | | |
|---|---------------------------------------|
| I) OBB, NoBB: | 2. Heptanfraktion (10 - 20 mL) |
| II) OBDPE (I), NoBDPE (I), DeBDPE: | 2. und 3. Heptanfraktion (10 - 30 mL) |
| III) HxBDPE (I), HxBDPE (II): | 3. Heptanfraktion (20 - 30 mL) |
| IV) PeBDPE (I), HpBDPE (II), OBDPE (II), NoBDPE (II): | 3. und 4. Heptanfraktion (20 - 40 mL) |
| V) PeBDPE (II): | 4. Heptanfraktion (30 - 40 mL) |
| VI) TeBDPE: | 4. und 5. Heptanfraktion (40 - 50 mL) |
| VII) PeBDPE (III): | 1. Toluolfraktion (0 - 10 mL) |

Bei 0 % Wasseranteil ist diese Reihenfolge gut sichtbar, wobei TeBDPE teilweise und PeBDPE (III) nahezu vollständig in den Toluolfraktionen auftreten. Eine Erhöhung des Wasseranteils führt zu einer Verringerung des Elutionsmittelvolumens. Bei 1 % Wasser werden alle Flammschutzmittel ausschließlich in den fünf Heptanfraktionen gefunden. Eine Erhöhung auf 2 % Wasser oder mehr bewirkt eine Verringerung des Elutionsmittelvolumens auf 20 mL Heptan.

Die PBDD/F können in fünf Gruppen eingeteilt werden. Als Beispiel sind die Fraktionen bei 5 % Wasseranteil angegeben, bei dem die Auftrennung am besten sichtbar sind (**Abbildung 24**):

- | | |
|----------------------------|---------------------------------------|
| I) MBDD: | 1. Heptanfraktion (0 - 10 mL) |
| II) DiBDD, DiBDF: | 2. Heptanfraktion (10 - 20 mL) |
| III) TriBDD, TriBDF: | 3. Heptanfraktion (20 - 30 mL) |
| IV) TeBDD, TeBDF: | 4. und 5. Heptanfraktion (30 - 50 mL) |
| V) alle anderen PolyBDD/F: | 1. Toluolfraktion (0 - 10 mL) |

Die PBDF eluieren dabei jeweils eher als die homologen PBDD. Bei 0 % und 1 % Wasser werden die PBDD/F fast ausschließlich in den ersten beiden Toluolfraktionen gefunden. Eine Erhöhung auf 2 % oder mehr Wasser führt zu einer deutlichen Verringerung des Elutionsmittelvolumens vor allem bei den M- bis TriBDD/F, die dann zusammen mit den Flammschutzmitteln in den Heptanfraktionen auftreten.

Bei den PCDD/F wurden bis zu einem Wassergehalt von 3 % keine signifikanten Verschiebungen festgestellt. Die PCDD/F eluieren vollständig in den Toluolfraktionen.

Die beste Trennung der PBDD/F und PCDD/F von den PBDPE wird bei einem Wassergehalt von 1 % erreicht. Alle weiteren Versuche werden nur mit diesem Wassergehalt durchgeführt. Eine Erhöhung auf 2 % Wasseranteil ist möglich, wenn die M- bis TriBDD/F nicht bestimmt werden sollen. Dabei wird eine bessere Trennung der nach der Chemikalienverbotsverordnung [228] zu bestimmenden Te- bis OBDD/F und PCDD/F von den Flammschutzmitteln erreicht. Die Fraktionierung an Florisil ist stark durch Wasser und Matrixbestandteile beeinflussbar, so daß Florisilsäulen nur am Ende des Clean-up eingesetzt werden sollten.

Zur Untersuchung der Kapazität der kleinen Florisilsäule wird ein Versuch mit einer Dotierung von 100.000 ng Flammschutzmittelgemisch bei unveränderter PBDD/F- und PCDD/F-Dotierung (100 ng bzw. 50 ng) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt **Abbildung 25**. Die Flammschutzmittel treten dabei unverändert in den Heptanfraktionen auf. MBDD sowie DiBDD/F eluieren teilweise bereits in den Heptanfraktionen. Das Auftreten der mono- bis tribromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane in den Heptanfraktionen wird auch in weiteren Versuchen beobachtet. Hier wird die starke Beeinflussung der Florisilsäule durch Matrixbestandteile und Wasser sichtbar. In keinem Fall wird aber die Trennung der tetra- bis octahalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane von den PBDPE beeinflusst.

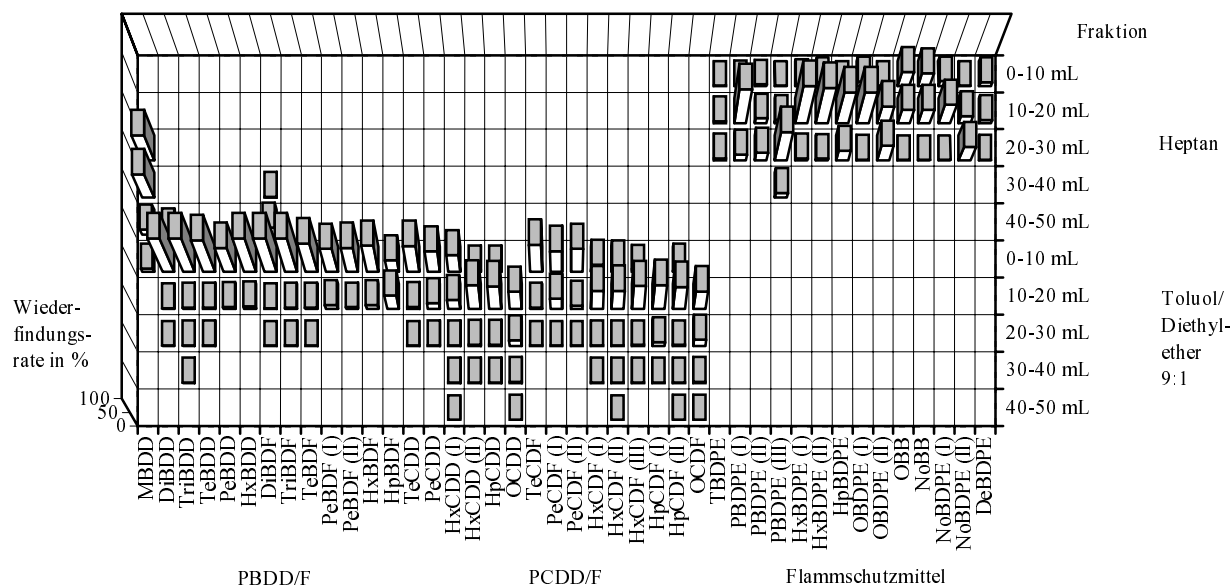


Abbildung 25: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der kleinen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 100.000 ng FSM

Weiterhin wird die Fraktionierung an 15 g Florisil (1 % Wasser) untersucht. Dabei werden unterschiedliche Geometrien der Glassäulen miteinander verglichen. Die Ergebnisse einer großen Glassäule (30 cm · 1,6 cm) mit 20.000 ng Flammschutzmitteldotierung zeigt **Abbildung 26**, bei Dotierung mit 100.000 ng wird die in **Abbildung 27** gezeigte Verteilung beobachtet. Die Fraktionierung mit einer langen, dünnen Glassäule (70 cm · 0,6 cm) führt zu den in **Abbildung 28** dargestellten Resultaten.

Bei der Verwendung von 15 g Florisil 1% Wasser wird bei der großen Säule und der höheren Flammschutzmitteldotierung (**Abbildung 27**) eine vollständige Trennung der PBDD/F von den Flammschutzmitteln gefunden. Bei der geringeren Dotierung (**Abbildung 26**) eluiert MBDD bereits in den Heptanfraktionen. Dieses nicht reproduzierbare Verhalten, auf das noch genauer eingegangen wird, tritt auch bei einigen Vorversuchen mit länger gelagertem Florisil auf. Eine längere Lagerung des Florisils kann eventuell zu Veränderungen der Trenneigenschaften führen. Dabei wird, ähnlich wie beim Wassergehalt dargestellt, das Elutionsmittelvolumen vor allem bei den niedrigbromierten PBDD/F verändert. Florisil sollte daher frisch konditioniert und nur kurze Zeit gelagert werden.

Die Verwendung der langen Säule (**Abbildung 28**) zeigt nur geringe Veränderungen des Elutionsverhaltens. Beim Einsatz der langen Säule steigt die Elutionsdauer auf mehr als 12 Stunden an, so daß diese Säule für die Routineanalytik nicht geeignet ist.

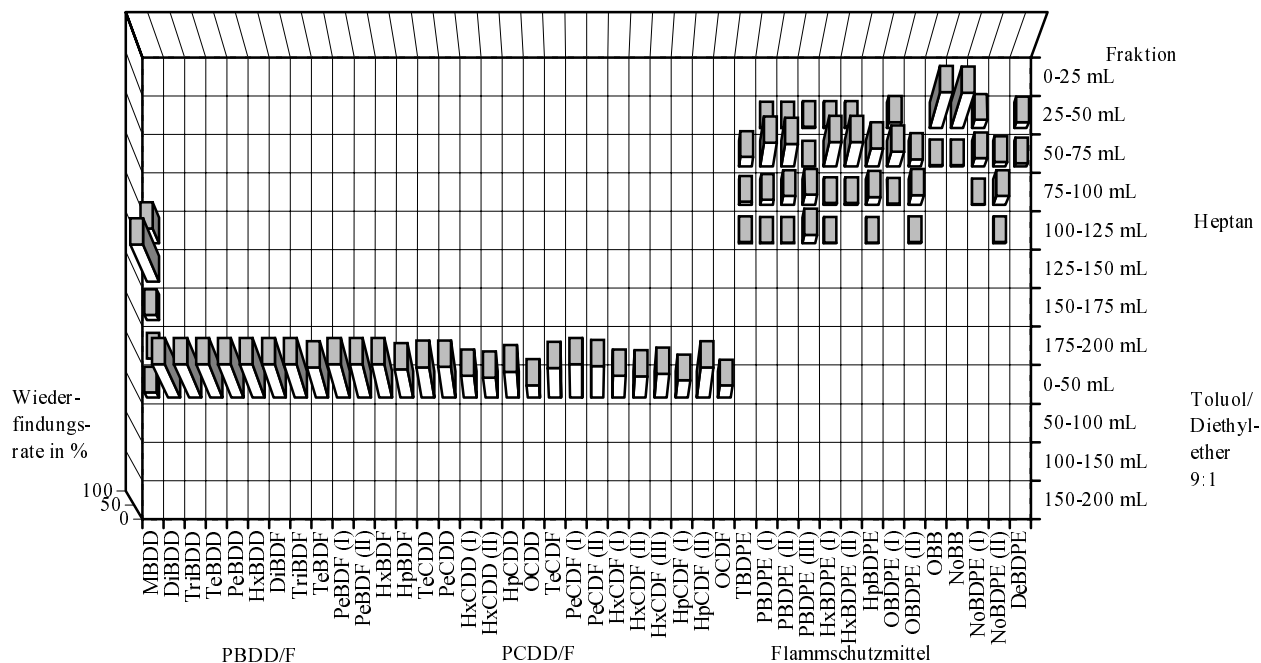


Abbildung 26: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der großen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 20.000 ng FSM

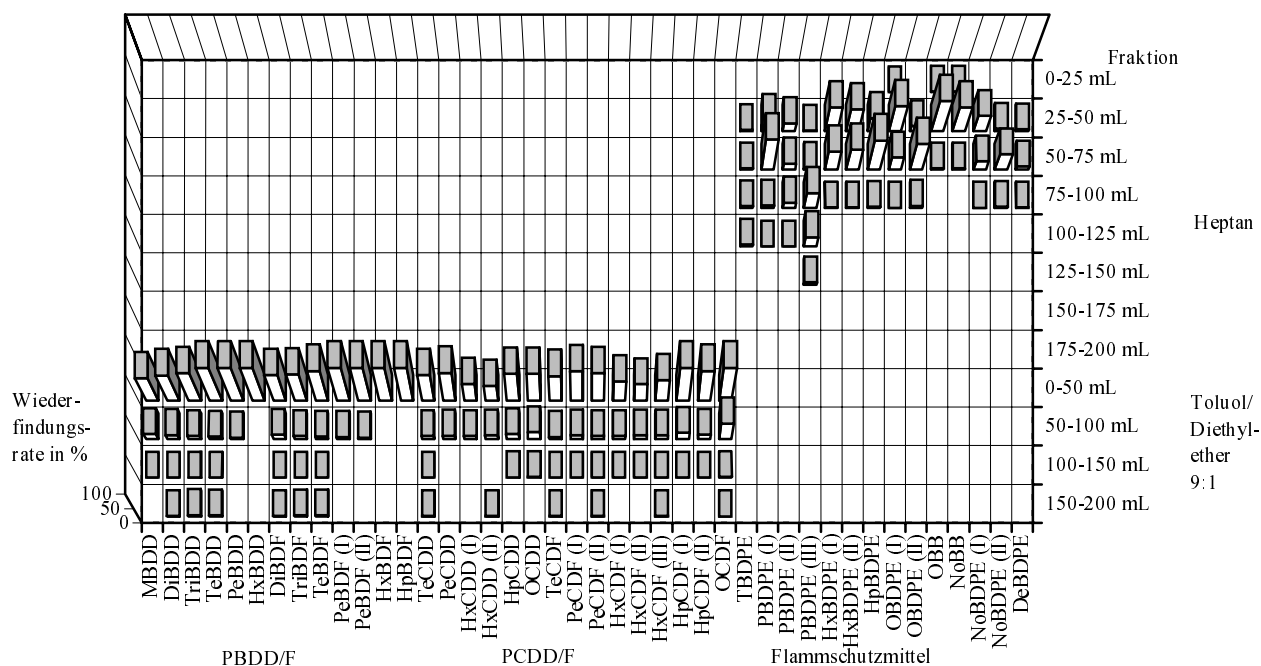


Abbildung 27: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der großen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 100.000 ng FSM

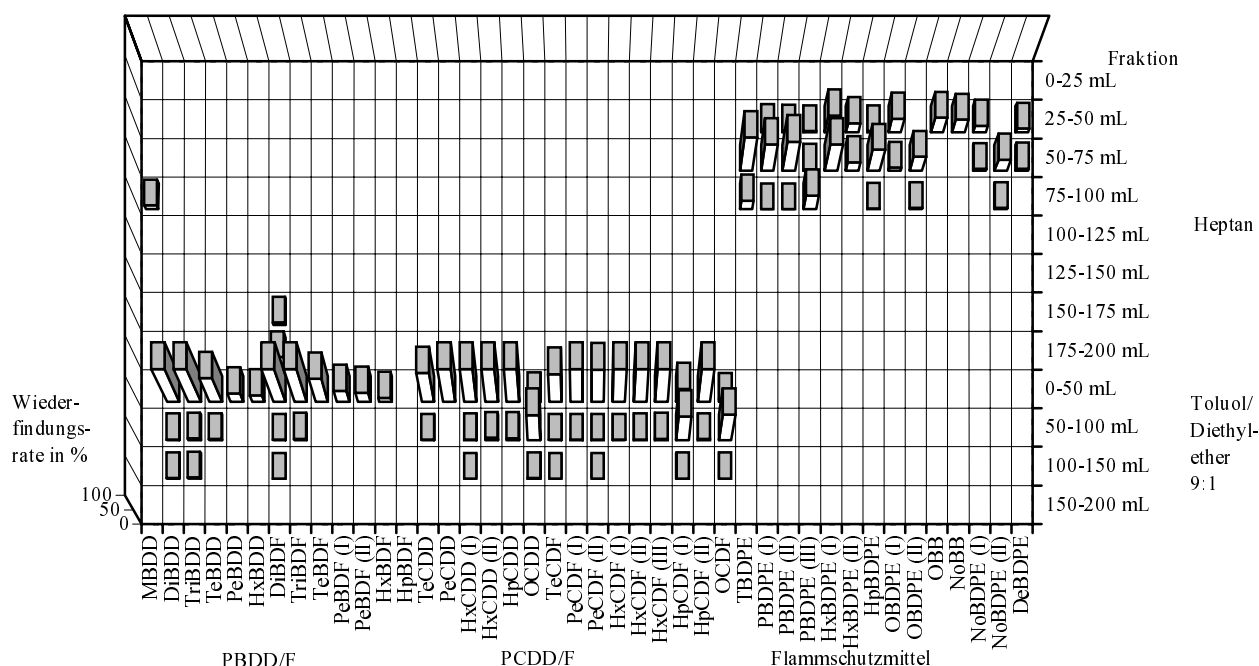


Abbildung 28: Fraktionierung der PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel bei der langen Florisilsäule mit 1 % Wassergehalt und einer Dotierung von 20.000 ng FSM

Bei allen Florisil-Versuchen mit Standardlösungen wird eine vollständige Abtrennung der PBDPE von den nach Chemikalienverbotsverordnung zu bestimmenden tetra- bis octahalogenierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen erreicht. Selektive Verluste einzelner Te- bis OXDD/F werden nicht festgestellt. Die teilweise auftretende, nicht reproduzierbare vorzeitige Elution der M- bis TriBDD/F beeinträchtigt die Bestimmung der Te- bis OXDD/F nicht. Die Wiederfindungsraten aller untersuchten Substanzen außer DeBDPE liegen im Bereich von 60-130 %. Die Vorelution bei der kleinen Florisilsäule ist auch mit 200 mL Heptan, bei der großen Säule mit 500 mL Heptan möglich, ohne daß ein Auftreten der Te- bis OBDD/F in der Heptanfraktion festgestellt wird. Hiermit kann die Trennleistung weiter erhöht werden.

Für die Realproben werden deshalb die große und die kleine Florisilsäule untersucht. Beim Einsatz der Florisilsäulen als erste oder zweite Säule im frühen Stadium des Clean-up wird die große Säule verwendet. Die kleine Säule wird am Ende des Aufreinigungsverfahrens vor allem anstelle der Mini-Aluminiumoxidsäulen eingesetzt.

4.2.11 Kombinierte Aluminiumoxid/Florisilsäule

Eine Kombination von Aluminiumoxid und Florisil in einer Säule wird untersucht. Das zur Elution der polychlorierten Biphenyle, Chlorbenzole und Chlordiphenylether bei der Aluminiumoxidsäule verwendete Heptan/Essigsäureethylester 99:1-Gemisch sollte ebenfalls polar genug sein, diese Substanzen sofort von der Florisilschicht der Säule zu spülen. Genauso ist dabei die Elution der PBDPE mit Heptan/Essigsäureethylester 9:1 sowohl vom Aluminiumoxid als auch vom Florisil zu erwarten. Das Verhalten der PBDD/F ist dabei zu überprüfen. Möglich ist entweder eine Elution mit der Heptan/Essigsäureethylester 9:1-Fraktion oder erst mit Toluol/Diethylether 9:1. Beim Auftreten der PBDD/F erst in der Toluol/Diethylether 9:1-Fraktion könnten die Trenneigenschaften der Aluminiumoxidsäule und der Florisilsäule in einer Säule kombiniert werden.

In Vorversuchen wird gezeigt, daß die PBDD/F, PCDD/F und Flammschutzmittel alle bereits in der Heptan/Essigsäureethylester 9:1-Fraktion eluieren. Eine Kombination von Aluminiumoxid und Florisil in einer Säule ist daher nicht sinnvoll, da keine Trennung der PBDD/F von den PBDPE erreicht wird.

4.3 Untersuchungen der Realproben

4.3.1 PBDPE-haltige Proben

Zur Überprüfung der Clean-up-Schritte sind PBDPE-haltige Proben undotiert und mit PBDD/F und PCDD/F dotiert untersucht worden. Zunächst wird die Abtrennung der PBDPE im Aufreinigungsverfahren beurteilt. Hierzu werden die PBDPE-Gehalte der Probe 2 (PBDPE-haltige Probe aus dem Elektronikschrottreycling) in den einzelnen Fraktionen bei der Aufreinigung bestimmt (**Tabelle A im Anhang**). Die Konzentrationen der PBDPE in den resultierenden Meßlösungen sind teilweise um den Faktor 1.000 höher als die der höchstkonzentriertesten vorhandenen Standardlösung. Eine Verdünnung der Proben erfolgt trotzdem nicht, da die Störungen der PBDPE in den zur PBDD/F-Analyse verwendeten, unverdünnten Meßlösungen bestimmt werden sollen. Eine Quantifizierung der PBDPE ist somit nur durch Extrapolation möglich. Die so bestimmten und für die jeweiligen Aufreinigungen summierten Konzentrationen der PBDPE in der Probe 2 variieren von 3.000 ng/µL bis 15.000 ng/µL. Diese Abweichungen sind trotz der Extrapolation akzeptabel und für die Beurteilung der Fragestellung ausreichend gering.

Beim Einsatz der Makro-Aluminiumoxidsäule und der modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule werden mehr als 97 % der PBDPE in der PXDD/F-haltigen Fraktion gefunden (**Tabelle A im Anhang**). Eine Diskriminierung der PBDPE durch eine anschließende Kieselgelsäule ist ebenfalls nicht feststellbar. Eine Abtrennung und Abreicherung der PBDPE erfolgt erwartungsgemäß nicht. Diese Ergebnisse entsprechen denen der mit den Standardlösungen beobachteten Resultate (**Kapitel 4.2.1, 4.2.3 und 4.2.6**). Beim Verzicht auf eine Aufreinigung mit Aluminiumoxid werden häufig Störungen durch Matrixbestandteile beobachtet, die beispielsweise die Bestimmung des internen Standards verhindern. Die Verwendung von Aluminiumoxid als Adsorbens zur Aufreinigung bei der PBDD/F ist deshalb zwingend erforderlich. Ebenso wird eine starke Abtrennung von Matrixbestandteilen durch die Kieselgelsäule oder Kieselgelbehandlung erreicht, was durch die Färbung der sauren Kieselgelschicht beobachtet werden kann. Alle Untersuchungen werden deshalb mit Aluminiumoxidsäulen und Kieselgelsäulen oder Kieselgelrückflußbehandlung durchgeführt. Die Abtrennungsraten der PBDPE bei der Verwendung der einzelnen verschiedenen Aufreinigungsschritte nach Aluminiumoxid und Kieselgel zeigt **Abbildung 29**. Hierzu werden die Summen der PBDPE aller Fraktionen bei dem entsprechenden Aufreinigungsschritt addiert und die jeweiligen Anteile in der PBDD/F-haltigen Fraktion sowie den Spülfraktionen darauf bezogen.

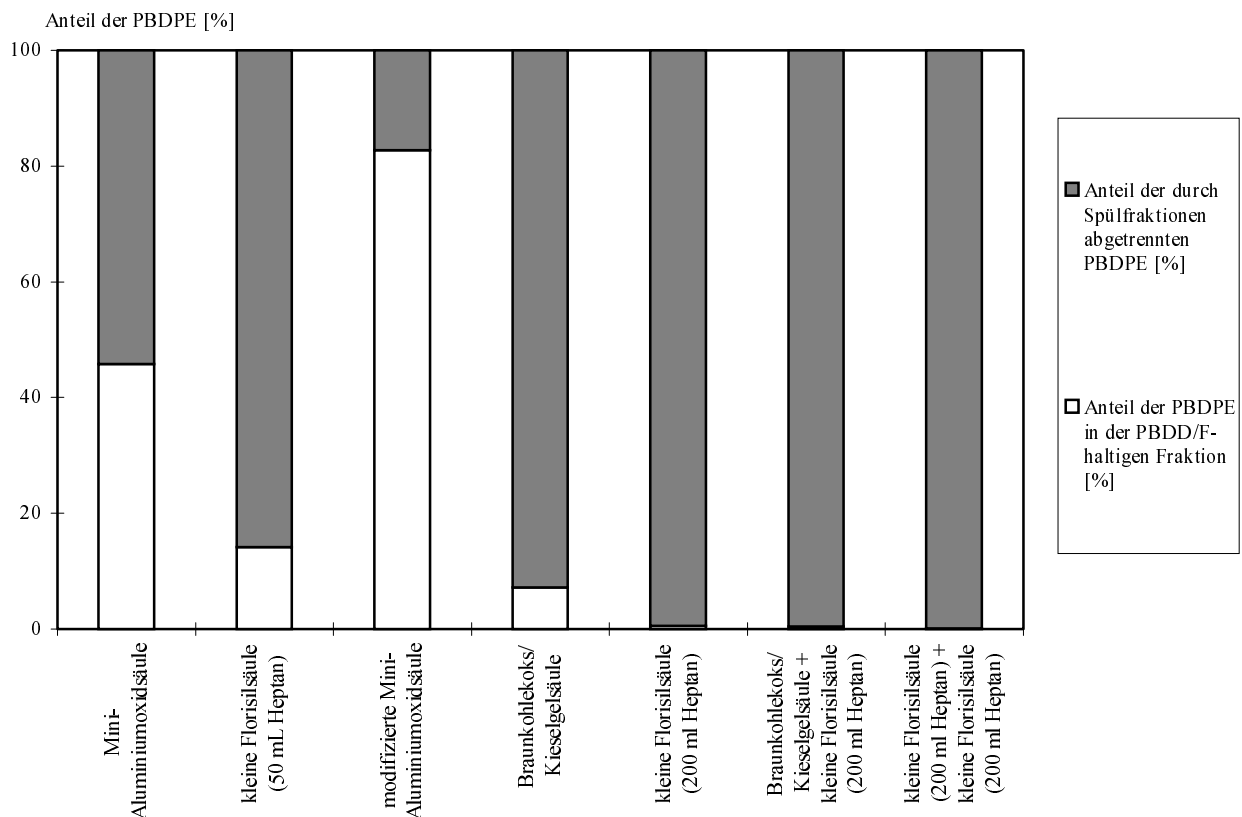


Abbildung 29: Verteilung der PBDPE beim Clean-up in den PBDD/F-haltigen Fraktionen und den Spülfractionen bei verschiedenen Aufreinigungsschritten

Mit der häufig eingesetzten Mini-Aluminiumoxidsäule werden nur etwa 50 % der PBDPE der Probe 2 abgetrennt. Beim Einsatz der modifizierten Mini-Aluminiumoxidsäule mit Heptan/Essigsäureethylester verbleiben sogar über 80 % der PBDPE in der PBDD/F-haltigen Fraktion. Mit Hilfe einer Braunkohlekoks/Kieselgelsäule oder der kleinen Florisilsäule mit 50 mL Heptan können etwa 85-90 % der PBDPE abgetrennt werden. Eine Erhöhung der Heptanspülmenge bei der kleinen Florisilsäule auf 200 mL bewirkt eine Steigerung der Abtrennungsrate auf über 99 %. Der Einfluß der Heptanspülmenge auf die PBDPE-Abtrennung bei der kleinen Florisilsäule zeigt **Abbildung 30**, der Einfluß auf die große Säule ist in **Abbildung 31** dargestellt.

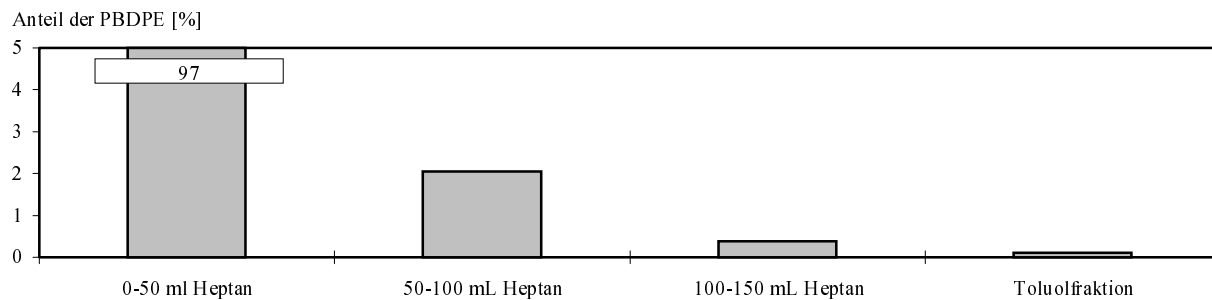


Abbildung 30: Verteilung der PBDPE bei der kleinen Florisilsäule und Erhöhung der Heptanspülmenge

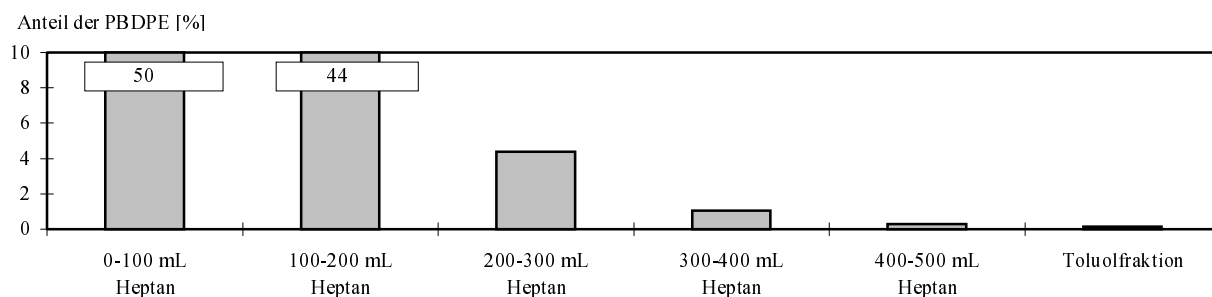


Abbildung 31: Verteilung der PBDPE bei der großen Florisilsäule und Erhöhung der Heptanspülmenge

Eine Erhöhung der Heptanmenge führt bei beiden Florisilsäulen zu einer besseren Abtrennung der PBDPE. Ein Einsatz von 200 mL Heptan bei der kleinen bzw. 500 mL Heptan bei der großen Florisilsäule ist bei höheren PBDPE-Konzentrationen nötig.

Durch Kombination der Braunkohlekoks/Kieselgelsäule mit der kleinen Florisilsäule (200 mL Heptan) oder zweier Florisilsäulen können die PBDPE-Abtrennungsraten auf bis zu 99,9 % gesteigert werden.

Ein Vergleich der nach dem Clean-up in der PBDD/F-haltigen Meßlösung bei verschiedenen Clean-up-Verfahren verbleibenden PBDPE-Konzentration zeigt **Abbildung 32**.

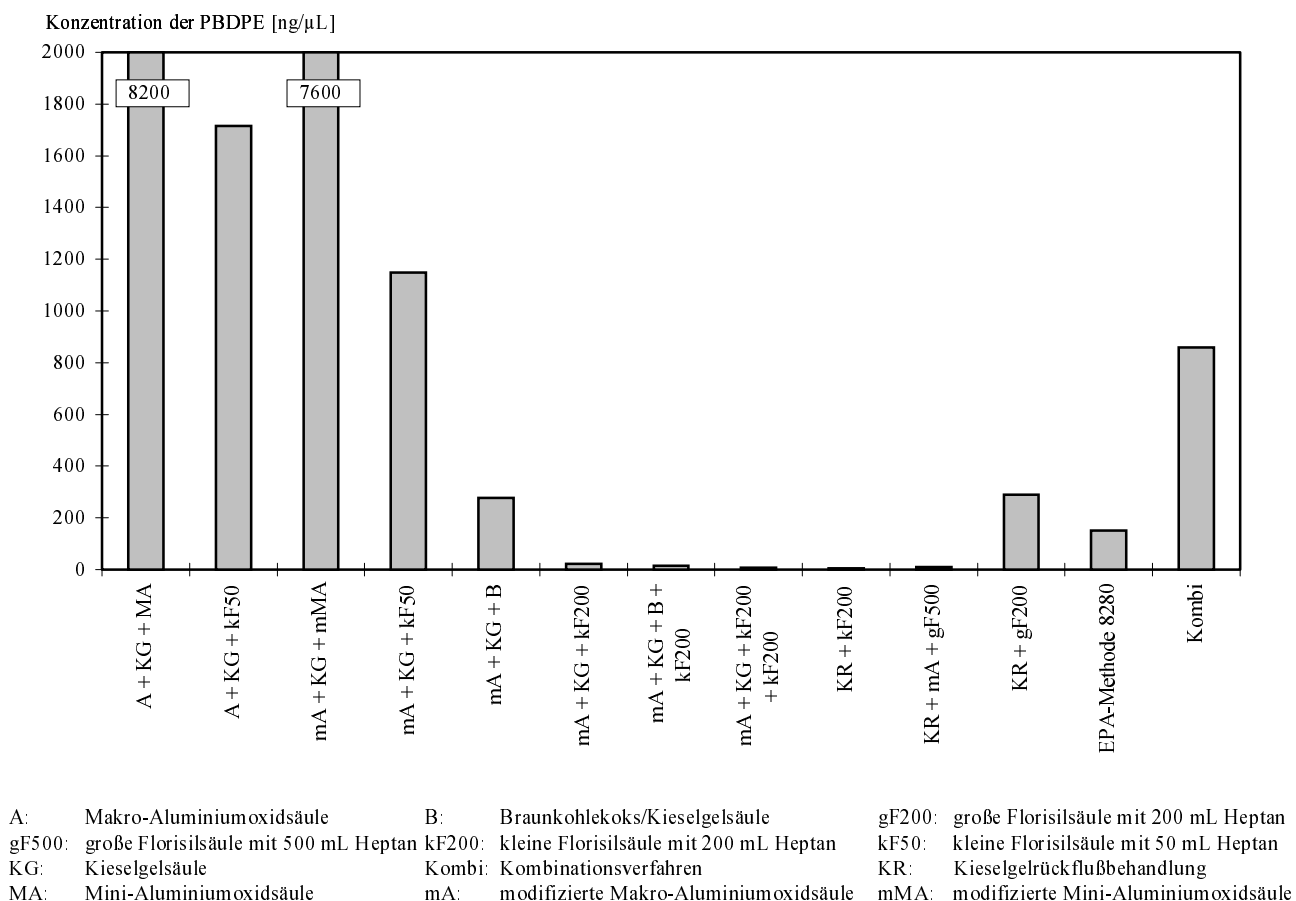


Abbildung 32: In der PBDD/F-haltigen Meßlösung verbleibende PBDPE-Konzentration nach dem Clean-up

Sowohl das Standardaufreinigungsverfahren nach Hagenmaier (A + KG + MA) als auch die durch Lösungsmittlersatz modifizierte Methode (mA + KG + mMA) zeigen kaum Abtrennung der PBDPE. Die Kombinationsmethode zur Bestimmung von PBDD/F in Pyrolysaten (**Kapitel 3.5.5.6**) bewirkt ebenfalls keine ausreichende Abtrennung. Auch mit Hilfe der EPA-Methode 8280 und der dieser ähnlichen Kombination aus modifizierter Makro-Aluminiumoxidsäule, Kieselgelsäule und Braunkohlekoks/Kieselgelsäule (mA + KG + B) verbleiben noch etwa 200 ng/μL PBDPE in der Analysenlösung. Erst durch den Einsatz von Florisilsäulen mit den vergrößerten Heptanspülmengen in der Aufreinigung wird eine nahezu vollständige Abtrennung der PBDPE erreicht. Die Summenchromatogramme der aufgenommenen Massenspuren der Probe 2 nach Standardaufreinigung und nach Aufreinigung mit einer modifizierten Makro-Aluminiumoxidsäule, Kieselgelsäule und kleiner Florisilsäule zeigt **Abbildung 33**, in der der Aufreinigungseffekt durch Vergleich der Signalintensitäten deutlich sichtbar wird. Die Wiederfindungsraten der dotierten PBDD/F bei den untersuchten Kombinationen sind in **Tabelle 38** dargestellt.

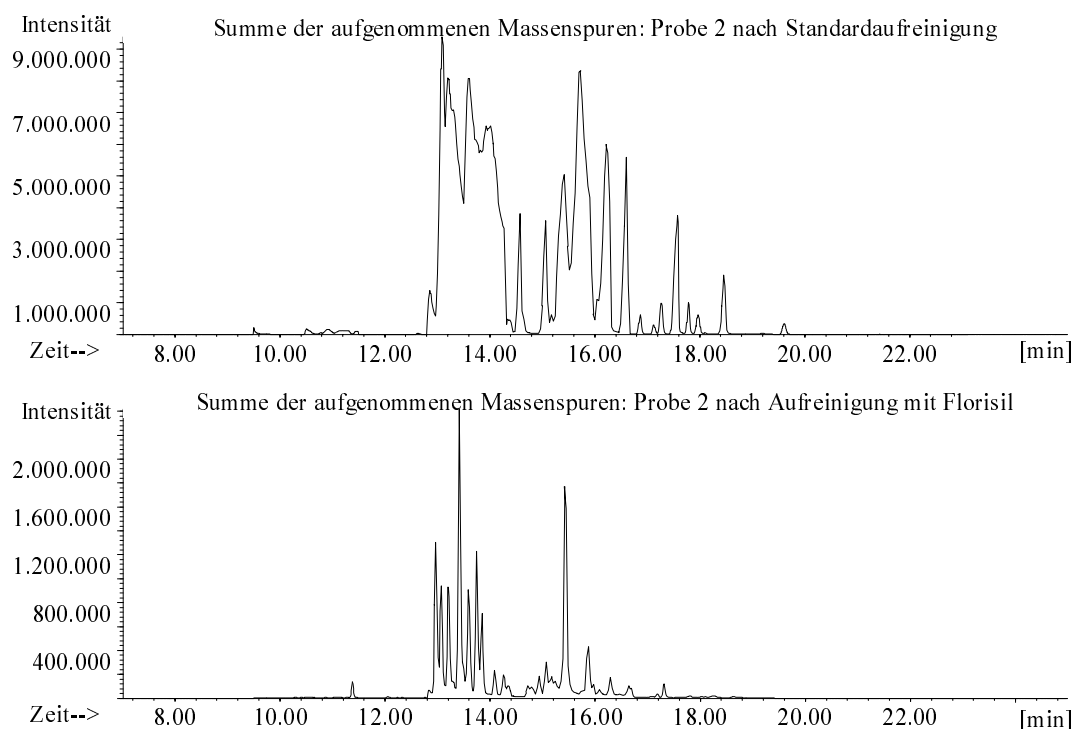


Abbildung 33: Totalionenchromatogramme einer PBDPE-haltigen Probe aus dem Elektronikschrottrecycling (Probe 2) nach Standardaufreinigung und Aufreinigung mit Florisil

Tabelle 38: Wiederfindungsraten der PBDD/F nach dem Clean-up einer PBDPE-haltigen Probe aus dem Elektronikschrottrecycling (Probe 2)

Substanz	Wiederfindungsraten der PBDD/F nach verschiedenen Clean-up-Kombinationen [%]										
	A + KG + MA	A + KG + kF50	mA + KG + mMA	mA + KG + kF50	mA + KG + B	mA + KG + B + kF200	mA + KG + kF200 + kF200	mA + KG + kF200	EPA 8280	KR + mA + gF500	KR + mA + kF200
MBDD	13	92	75	97	49	2	n. n.	n. n.	n. n.	13	2
DiBDD	189	106	110	120	83	8	1	n. n.	1	125	5
TriBDD	13	70	10	63	71	45	2	8	0	70	9
TeBDD	32	104	20	100	64	65	70	85	0	85	30
PeBDD	65	139	72	160	80	59	122	45	0	71	76
HxBDD	50	74	75	103	43	19	50	18	0	51	77
DiBDF	gestört	94	gestört	99	101	3	n. n.	n. n.	26	81	2
TriBDF	gestört	65	gestört	58	105	44	n. n.	n. n.	102	71	n. n.
TeBDF	gestört	137	gestört	117	173	70	55	121	84	90	24
PeBDF (I)	gestört	159	gestört	213	gestört	43	84	77	56	79	51
PeBDF (II)	gestört	125	60	141	89	54	108	38	19	76	66

A: Makro-Aluminiumoxidsäule

B: Braunkohlekoks/Kieselgelsäule

gF500: große Florisilsäule mit 500 mL Heptan

kF200: kleine Florisilsäule mit 200 mL Heptan

kF50: kleine Florisilsäule mit 50 mL Heptan

KG: Kieselgelsäule

Kombi: Kombinationsverfahren

KR: Kieselgelrückflußbehandlung

MA: Mini-Aluminiumoxidsäule

mA: modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule

mMA: modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

n. n.: nicht nachgewiesen

Die Bestimmung der PBDF mit Hilfe der Standardaufreinigungsmethode (A + KG + MA), der durch Lösungsmittlersatz modifizierten Methode (mA + KG + mMMA) und des Kombinationsverfahrens (Kombi) nach **Kapitel 3.5.5.6** ist aufgrund der PBDPE-Störungen nicht möglich. Bei dem an die EPA-Methode 8280 angelehnten Verfahren werden keine PBDD wiedergefunden. In der Originalmethode wird eine andere Kohlesorte verwendet, so daß die Verluste durch Einsatz für die verwendete Kohle nicht geeigneter Lösungsmittel oder Lösungsmittelmengen erklärt werden können. Die grundsätzliche Eignung der verwendeten Kohle zur Abtrennung der PBDPE ergibt sich aus den guten Wiederfindungsraten beim Einsatz der Braunkohle/Kieselgelsäule (mA + KG + B). Die Bestimmung von PeBDF (I) bleibt aber weiterhin gestört. Erst durch den Einsatz von Florisilsäulen ist die nahezu ungestörte Bestimmung der Te- bis HxBDD/F möglich. Wie auch schon in den Versuchen ohne Matrix treten nicht reproduzierbare Verluste der M- bis TriBDD/F auf. Die Bestimmung der Te- bis HxBDD/F wird hierdurch nicht beeinträchtigt. Die Gesamtwiederfindungsraten der Te- bis HxBDD/F liegen beim Einsatz der Florisilsäulen im allgemeinen innerhalb der durch VDI-Richtlinien [235] und EPA-Methoden [213] vorgeschriebenen 30-120 %. Die zu hohen Wiederfindungsraten der Te- und PeBDF bei den Florisilsäulen mit 50 mL Heptan (A + KG + kF50) liegen an der unvollständigen Abtrennung der PBDPE, die PBDF vortäuschen. In den parallel aufgearbeiteten undotierten Proben sind diese Störungen sichtbar. Bei Verwendung von 200 mL Heptan treten sie nicht mehr auf.

Auch bei der Probe 34 (PBDPE-haltige Probe aus dem Elektronikschrottreycling) gelingt die Abtrennung der PBDPE mit Hilfe von Florisilsäulen. Die Wiederfindungsraten der PBDD/F und die in der Meßlösung verbleibende PBDPE-Konzentration sind in **Tabelle 39** dargestellt. Die in Klammern angegeben Werte sind korrigierte Werte, bei denen die Konzentrationen der PBDF, die in den undotierten Proben von den PBDPE vorgetäuscht werden, abgezogen sind. Die bei der Florisilsäule in der Meßlösung verbleibenden PBDPE-Konzentrationen zeigen keine störenden Einflüsse bei der Bestimmung der PBDD/F. Die Verwendung von 200 mL Heptan zum Vorspülen bei der kleinen Florisilsäule ist deshalb nicht nötig.

Tabelle 39: Wiederfindungsraten der PBDD/F und in der Meßlösung verbleibende PBDPE-Konzentration nach Clean-up einer Probe aus dem Elektronikschrottrecycling (Probe 34)

Substanz	Wiederfindungsraten der PBDD/F nach verschiedenen Clean-up-Kombinationen [%]				
	A + KG + MA	mA + KG + mMA	mA + KG + kF50	KR + kF50	KR + mA + gF500
MBDD	21	32	25	n. n.	5
DiBDD	82	82	75	55	60
TriBDD	52	62	65	37	71
TeBDD	67	35	40	64	83
PeBDD	75	81	85	78	90
HxBDD	53	54	61	60	55
DiBDF	74 (65)	72 (66)	68	38	15
TriBDF	51 (45)	48 (30)	54	58	61
TeBDF	153 (70)	138 (79)	84	65	59
PeBDF (I)	143 (63)	143 (85)	102	82	63
PeBDF (II)	76 (52)	82	84	77	83
Konzentration der PBDPE in der Meßlösung [ng/µL]	1483	533	88	24	5

A: Makro-Aluminiumoxidsäule

KG: Kieselgelsäule

mA: modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule

gF500: große Florisilsäule mit 500 mL Heptan

KR: Kieselgelrückflußbehandlung

mMA: modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

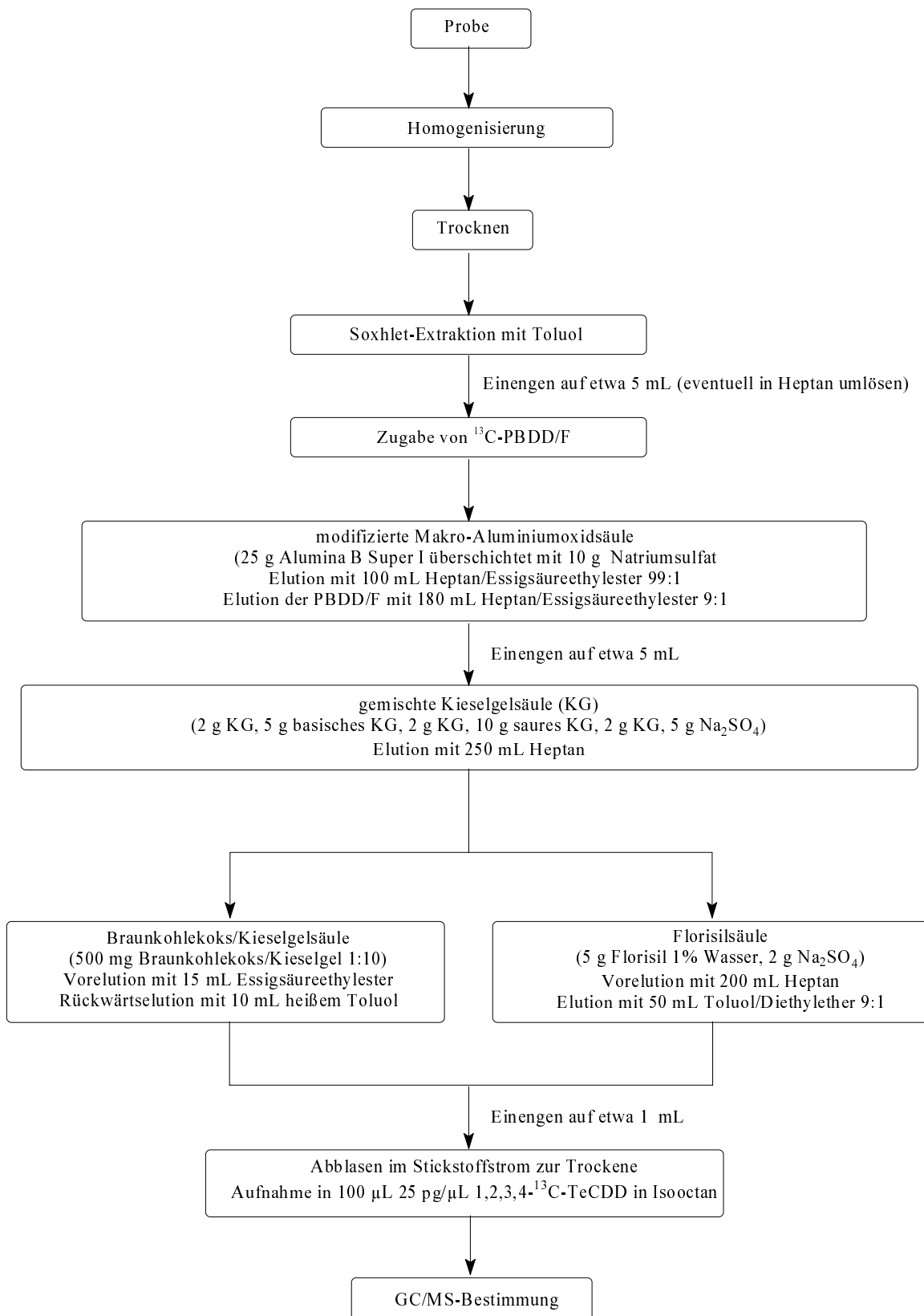
kF50: kleine Florisilsäule mit 50 mL Heptan

MA: Mini-Aluminiumoxidsäule

n. n.: nicht nachgewiesen

Als Ergebnis der Untersuchungen der PBDPE-haltigen Realproben läßt sich festhalten, daß die Standardaufreinigungsverfahren ohne Verwendung von Florisil- oder Kohlesäulen häufig keine Bestimmung der PBDD/F zulassen. Der Einsatz von Kohlesäulen kann diese Störungen reduzieren, wobei für alle PBDD/F gute Wiederfindungsraten beobachtet werden. Die Florisilsäulen sind die am besten geeigneten der untersuchten Aufreinigungsschritte zur Abtrennung der PBDPE von den Te- bis HxBDD/F. Durch Verwendung mehrere Florisilsäulen nacheinander lassen sich die Abtrennungsraten der PBDPE weiter erhöhen. Eine Bestimmung der M- bis TriBDD/F ist aufgrund der nicht reproduzierbaren Verluste ungenau, die Bestimmung der Te- bis HxBDD/F wird dagegen nicht beeinträchtigt.

Die aus den erhaltenen Ergebnissen resultierenden Vorschläge zum Clean-up zeigt **Abbildung 34**.



geringere PBDPE-Abtrennung
M- bis TriBDD/F können bestimmt werden

optimale PBDPE-Abtrennung
M- bis TriBDD/F können nicht bestimmt werden

Abbildung 34: Empfohlenes Clean-up für die PBDD/F-Bestimmung

4.3.2 PBDD/F-haltige Proben

Die PBDD/F-Gehalte der Probe 5 (PBDD/F-haltige Staubprobe) beim Vergleich der Aufarbeitungen nach der Hagenmaier-Standardmethode (A + KG + MA) und der durch Lösungsmittlersatz modifizierten Methode (mA + KG + mMA) zeigt **Tabelle 40**. Weiterhin sind dort bei beiden Verfahren die Mini-Aluminiumoxidsäulen durch Florisilsäulen (50 mL Heptan) ersetzt worden.

Tabelle 40: PBDD/F-Gehalte einer Staubprobe (Probe 5) bei verschiedenen Aufreinigungen

Substanz	PBDD/F-Gehalte [$\mu\text{g/kg}$]			
	A + KG + MA	A + KG + kF50	mA + KG + mMA	mA + KG + kF50
MBDD	251	67	127	209
DiBDD	266	220	218	239
TriBDD	76,2	71	72	71,4
TeBDD	147	142	88,2	105
PeBDD	38,8	34,4	42,6	33,1
HxBDD	5,9	4,4	7,3	3,9
MBDF	511	82,2	217	378
DiBDF	61,2	48	63,3	64
TriBDF	4,7	4,5	4,7	5
TeBDF	78,5	90	87,5	72,4
PeBDF	4,2	3,2	3	2,1
HxBDF	5,8	4,1	6,6	3,9
Wiederfindungsrate ^{13}C -TeBDD [%]	47	43	50	37
Wiederfindungsrate ^{13}C -TeBDF [%]	45	46	61	46

A: Makro-Aluminiumoxidsäule
MA: Mini-Aluminiumoxidsäule

kF50: kleine Florisilsäule mit 50 mL Heptan
mA: modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule

KG: Kieselgelsäule
mMA: modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

Die Gehalte der Te- bis HxBDD/F stimmen bei allen Methoden gut überein. Auch die Wiederfindungsraten der ^{13}C -Dotierstandards unterscheiden sich kaum. Verluste von Di- und TriBDD/F bei den Florisilsäulen im Vergleich zu den Mini-Aluminiumoxidsäulen sind nicht festzustellen. Die Werte der MBDD/F unterscheiden sich stark. Dies kann auf die höhere Flüchtigkeit zurückgeführt werden. Ein Einfluß der Florisilsäulen auf die unterschiedlichen Gehalte der MBDD/F wird nicht beobachtet.

Bei der Probe 10 (PBDD/F-haltige Staubprobe) werden beim Vergleich der verschiedenen Aufreinigungsverfahren Abweichungen bei TeBDD und TeBDF festgestellt (**Tabelle 41**). Die mit den modifizierten Aluminiumoxidsäulen aufgearbeiteten Proben zeigen geringere TeBDD-Gehalte. Der TeBDF-Gehalt der modifizierten Methode mit abschließender kleiner Florsilsäule (50 mL Heptan) ist dagegen höher als der der anderen Verfahren. Beim Vergleich der Standardaufarbeitung mit der modifizierten Aufarbeitung mit Florisilsäule unterscheiden sich die Gehalte maximal um den Faktor zwei. Die HxBDF-Konzentrationen sind alle nur gering über der Nachweisgrenze, bei der modifizierten Methode mit Florisilsäule ist HxBDF nicht mehr nachweisbar. Die daher resultierenden Unterschiede bei HxBDF liegen im Bereich der Meßwerttoleranz.

Tabelle 41: PBDD/F-Gehalte einer Staubprobe (Probe 10) bei verschiedenen Aufreinigungen

Substanz	PBDD/F-Gehalte [$\mu\text{g/kg}$]			
	A + KG + MA	A + KG + kF50	mA + KG + mMA	mA + KG + kF50
MBDD	138	90	131	114
DiBDD	73	96	57	69
TriBDD	20	20	16	16
TeBDD	64	57	26	36
PeBDD	34	28	32	22
HxBDD	8,2	6,2	9,8	7,0
MBDF	367	143	371	166
DiBDF	30	40	30	31
TriBDF	3,0	1,8	2,4	3,2
TeBDF	56	20	53	93
PeBDF	1,7	0,5	1,5	1,8
HxBDF	2,4	2,4	3,0	n. n.
Wiederfindungsrate ^{13}C -TeBDD [%]	46	38	34	30
Wiederfindungsrate ^{13}C -TeBDF [%]	gestört	47	50	46

A: Makro-Aluminiumoxidsäule

kF50:

kleine Florisilsäule mit 50 mL Heptan

KG:

Kieselgelsäule

MA: Mini-Aluminiumoxidsäule

mA:

modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule

mMA:

modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

n. n.: nicht nachgewiesen

Bei der TV-Probe (PBDPE- und PBDF-haltige Brandrückstandsprobe eines Fernsehers) werden bei der Verwendung der Florisilsäule wie schon in einigen Dotierungsversuchen Verluste an M- bis TriBDF festgestellt (**Tabelle 42**).

Tabelle 42: PBDD/F-Gehalte einer Fernseherbrandrückstandsprobe (Probe TV) bei verschiedenen Aufreinigungen

Substanz	PBDD/F-Gehalte [$\mu\text{g/kg}$]	
	mA + KG + mMA	mA + KG + kF200
MBDF	1.830	3,9
DiBDF	2.390	32,5
TriBDF	1.690	82,6
TeBDF	9.220	2.110
PeBDF	17.700	19.000
HxBDF	9.440	9.340
in der Meßlösung verbleibende PBDPE-Konzentration [$\text{ng}/\mu\text{L}$]	2.400	24

kF200: kleine Florisilsäule mit 200 mL Heptan
mMA: modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule

KG: Kieselgelsäule

mA: modifizierte Makro-Aluminiumoxidsäule

Die PeBDF- und HxBDF-Gehalte stimmen mit denen der modifizierten Standardaufarbeitung überein. Bei TeBDF werden starke Unterschiede festgestellt. Eine Bestimmung der Wiederfindungsraten für ^{13}C -TeBDD/F ist aufgrund von Störungen der Massenspuren nicht möglich.

5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Optimierung der Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane ist in zwei Teilen erfolgt.

Im ersten Teil sind die Einflüsse des Detektionssystems auf die Bestimmung der PBDD/F dargestellt. Dabei wird festgestellt, daß eine isomerenspezifische Analyse der PBDD/F nur mit polareren GC-Säulen möglich ist. Diese zeigen eine höhere Trennleistung der Einzelisomere, wobei allerdings gegenüber den unpolaren teilweise deutlich schlechtere Nachweisempfindlichkeiten auftreten. Eine Abtrennung der polybromierten Diphenylether von den PBDD/F wird aber mit Hilfe der Gaschromatographie nicht erreicht.

Bei den Untersuchungen der Temperatureinflüsse auf die Bestimmung der PBDD/F wird festgestellt, daß die Detektionsgrenzen mit steigender Elutionstemperatur sinken, wodurch eine empfindlichere Bestimmung möglich ist. Beim Einsatz polarer GC-Säulen ist die Erhöhung der Elutionstemperatur aber aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der stationären Phase häufig begrenzt.

Weiterhin sind die Detektoren ECD, MS-EI und MS-NCI miteinander verglichen worden. Der ECD zeigt gute Empfindlichkeiten vor allem für die höherbromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane. Dabei ist eine vollständige Abtrennung aller halogenhaltigen Störkomponenten aus der Probe unerlässlich, da mit Hilfe des Detektors keine Unterscheidung beispielsweise der PBDPE und der PBDD/F möglich ist. Der Elektroneneinfangdetektor ECD ist daher nur eingeschränkt für die PBDD/F-Bestimmung geeignet. Die Unterscheidung der PBDPE von den PBDD/F ist mit Hilfe der massenselektiven Detektoren prinzipiell möglich. Eine möglichst vollständige Abtrennung der PBDPE von den PBDD/F im Clean-up ist trotzdem anzustreben, da geringe Konzentrationen der PBDD/F in den Probelösungen häufig durch hohe PBDPE-Konzentrationen überlagert werden. Die negative chemische Ionisation zeigt geringere Detektionsgrenzen als die Elektronenstoßionisation vor allem für die höherbromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane.

Als Methode zur Quantifizierung der PBDD/F bietet sich eine Kombination aus DB-1-HT- oder DB-5-HT-Säulen und beispielsweise einer DB-Dioxin-Säule von 15 m Länge an. Mit den DB-1-HT- und DB-5-HT-Säulen ist bei möglichst hoher Elutionstemperatur die Bestimmung der Summengehalte der einzelnen Homologen (M- bis OBDD/F) empfindlich möglich. Die Detektionsgrenzen liegen dabei zwischen 5 pg/μL für M- bis TeBDD/F und 250 pg/μL für OBDD. Zur Bestimmung der 2,3,7,8-substituierten PBDD/F-Isomere wird dann eine 15 m lange DB-Dioxin-Säule verwendet, mit der eine wirkungsvolle Abtrennung der 2,3,7,8-Isomere (vor allem TeBDD/F) von den anderen Isomeren erreicht wird. Die Detektion sollte hierbei nach Möglichkeit mittels GC/MS-NCI erfolgen.

Im zweiten Teil der Arbeit sind die Untersuchungen zur Verbesserung des Clean-up dargestellt. Dabei wird gezeigt, daß bei der zur Aufreinigung unerläßlichen Aluminiumoxidsäule ein Lösungsmittlersatz von Hexan und Dichlormethan durch Heptan und Essigsäureethylester möglich ist. Allerdings wird eine geringere Abtrennung der polychlorierten Biphenyle, die aber vor allem die Bestimmung der PCDD/F stören können, beobachtet. Auch bei der gemischten Kieselgelsäule ist eine Substitution von Hexan durch Heptan möglich. Eine Kieselgelrückflußbehandlung an Stelle der Kieselgelsäule zeigt höhere Verluste. Außerdem muß bei der Kieselgelrückflußbehandlung aufgrund der zu begrenzenden Reaktionstemperatur das ökologisch bedenklichere n-Hexan als Lösungsmittel eingesetzt werden. Ein Ersatz der Kieselgelsäule durch die Kieselgelrückflußbehandlung ist deshalb nicht anzuraten. Beim Einsatz der Mini-Aluminiumoxidsäulen sollte auf einen Lösungsmittlersatz verzichtet werden, da hier sonst selektive Verluste auftreten. Eine Abtrennung der PBDPE wird nur in geringem Maße beobachtet. Als letzter Schritt im Clean-up können stattdessen Braunkohlekoks/Kieselgelsäulen oder Florisilsäulen eingesetzt werden. Hiermit ist eine weitgehende Abtrennung der PBDPE möglich. Die Braunkohlekoks/Kieselgelsäulen zeigen eine geringere Leistungsfähigkeit bei der Abtrennung der PBDPE als die Florisilsäulen. Bei einer Probe aus dem Elektronikschrottrecycling können die in der resultierenden Meßlösung verbleibenden PBDPE-Konzentrationen mit Hilfe einer Braunkohlekoks/Kieselgelsäule von 6.000 - 10.000 ng/µL auf etwa 300 ng/µL gesenkt werden. Eine Abtrennung von über 99 % der PBDPE ist mit Florisilsäulen möglich. Hier betragen die entsprechenden PBDPE-Konzentrationen weniger als 30 ng/µL. Allerdings treten bei den Florisilsäulen selektive Verluste der mono- bis tribromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane auf. Eine Beeinträchtigung der nach der Chemikalienverbotsverordnung zu bestimmenden tetra- bis hexabromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane wird dabei bei Dotierungsversuchen nicht festgestellt. Bei einer PBDD/F-haltigen Fernseherbrandrückstandsprobe können die PBDPE-Konzentration in der resultierenden Meßlösung dabei von etwa 2.400 ng/µL bei der Standardaufreinigung nach Hagenmaier durch Einsatz einer Florisilsäule auf 24 ng/µL gesenkt werden. Mit Hilfe von Braunkohlekoks/Kieselgelsäulen ist somit eine Bestimmung aller PBDD/F beispielsweise für kinetische Untersuchungen möglich, wobei die Abtrennung der PBDPE geringer als bei den Florisilsäulen ist. Eine nahezu vollständige Abtrennung der PBDPE wird mittels Florisilsäulen erreicht, wobei die Bestimmung der M- bis TriBDD/F unvollkommen sein kann. Für die Bestimmung der Te- bis OBDD/F nach der Chemikalienverbotsverordnung ist diese Methode besser geeignet. Ein Clean-up mit weitgehender Abtrennung der PBDPE und der Ersatz der umweltbedenklichen Lösungsmittel n-Hexan und Dichlormethan durch n-Heptan und Essigsäureethylester wird erreicht.

6. Literatur

- [1] BAHADIR, M.: Ökologische Chemie - Das schlechte Gewissen der Zivilisation oder Herausforderung für umwelttechnische Innovationen? Chemie unserer Zeit - CHIUZ **25** (1991) 239-248
- [2] BUSER, H.-R.: Bromierte und gemischt bromiert/chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane. VDI-Ber. **634** (1987) 243-256
- [3] TROITZSCH, J.: Kunststoffe mit Brandschutzausrüstung. In: TROITZSCH, J.: Brandverhalten von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag, München (1982) 47-67
- [4] WEBER, L. W. D.; GREIM, H.: The toxicity of brominated and mixed-halogenated dibenzop-dioxins and dibenzofurans: an overview. J. Toxicol. Environ. Health, **50(3)** (1997) 195-215
- [5] BALLSCHMITER, K.; BACHER, R.: Analytik und Vorkommen der halogenierten Dibenzodioxine (Hal_xDD) und Dibenzofurane (Hal_xDF). Organohalogen Compd. **6** (1991) 21-59
- [6] BALLSCHMITER, K.: Chemie und Vorkommen der halogenierten Dioxine und Furane. Nachr. Chem. Tech. Lab. **39(9)** (1991) 988-1000
- [7] VOGEL, H.; WEEREN, R. D.: Bestimmung von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin in 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure. Z. Anal. Chem. **280** (1976) 9-13
- [8] POLAND, A.; GLOVER, E.: Studies on the mechanism of toxicity of the chlorinated dibenzop-dioxins. Environ. Health Perspect. **5** (1973) 245-251
- [9] HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H.: Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels. Chemosphere **16(8-9)** (1987) 1759-1764
- [10] WAKIMOTO, T.; KANNAN, N.; ONO, M.; TATSUKAWA, R.; MASUDA, Y.: Isomer-specific determination of polychlorinated dibenzofurans in japanese and american polychlorinated biphenyls. Chemosphere **17(4)** (1988) 743-750
- [11] SCHOLZ, B.; ENGLER, M.: Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in wastes of technical hexachlorocyclohexane. Chemosphere **16(8-9)** (1987) 1829-1834
- [12] RAPPE, C.; KJELLER, L.-O.; KULP-E.; DE WIT, C.; HASSELSTEN, I.; PALM, O.: Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. Chemosphere **23(11-12)** (1991) 1629-1636

- [13] ROTARD, W.; CHRISTMANN, W.; KNOTH, W.: Occurrence of PCDD/PCDF in newspapers, magazines, books and other consumer paper products. Organohalogen Compd. **4** (1990) 381-386
- [14] RAPPE, C.; SWANSON E.; GLAS, B.; KRINGSTAD, K. P.; DE SOUSA, P.; ABE, Z.: Formation of PCDDs and PCDFs by the chlorination of water. Chemosphere **19(12)** (1989) 1875-1880
- [15] THEISEN, J.; MAULSHAGEN, A.; FUCHS, J.: Organic and inorganic substances in the copper slag "KIESELROT". Chemosphere **26(5)** (1993) 881-896
- [16] BALLSCHMITER, K.; ZOLLER, W.; SCHOLZ, C.; NOTTRODT, A.: Occurrence and absence of polychlorodibenzofurans and polychlorodibenzodioxins in fly ash from municipal incinerators. Chemosphere **12(4-5)** (1983) 585-594
- [17] EKLUND, G.; PEDERSEN, J. R.; STRÖMBERG, B.: Methane, hydrogen chloride and oxygen form a wide range of chlorinated organic species in the temperature range 400 °C-950 °C. Chemosphere **17(3)** (1988) 575-586
- [18] LAHANIAS, E. S.; ROAS, R.; BIENIEK, D.; KLEIN, W.; KORTE, F.: Bildung von chlorierten organischen Verbindungen bei der Verbrennung von Polyäthylen in Gegenwart von Natriumchlorid. Chemosphere **10(11-12)** (1981) 1321-1326
- [19] NOTTRODT, A.; DÜWEL, U.; BALLSCHMITER, K.: Ursachen und Minderung von PCDD/PCDF-Emissionen bei Müllverbrennungsanlagen - Neue Untersuchungsergebnisse. VDI-Ber. **634** (1987) 595-634
- [20] SCHWIND, K.-H.; THOMA, H.; HUTZINGER, O.; DAWIDOWSKY, N.; WEBERRUSS, U.; HAGENMAIER, H.; BÜHLER, U.; GREINER, R.; ESSERS, U.; BESSEY, E.: Emission halogenierter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **3(5)** (1991) 291-298
- [21] LUIJK, R.; DORLAND, C.; SMIT, P.; JANSEN, J.; GOVERS, H. A. J.: The role of bromine in the de novo synthesis in a model fly ash system. Chemosphere **28(7)** (1994) 1299-1309
- [22] THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O.: Pvc-induced chlorine-bromine exchange in the pyrolysis of polybrominated diphenyl ethers, -biphenyls, -dibenzodioxins and dibenzofurans. Chemosphere **16(1)** (1987) 297-307
- [23] THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O.: Chlorine-bromine exchange during pyrolysis of 1,2,3,4-tetrabromodibenzodioxin with various chlorine donors. Chemosphere **16(7)** (1987) 1579-1581

- [24] THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O.: Pyrolyse von Dibenzodioxin, Dibenzofuran und 1,2,3,4-T4BrDD mit verschiedenen Chlor-Donoren und Katalysatoren. VDI-Ber. **634**, (1987) 293-297
- [25] ZIER, B.; LENOIR, D.; LAHANIATIS, E. S.; KETTRUP, A.: Surface catalyzed halogenation-dehalogenation reactions of aromatic bromine compounds adsorbed on fly ash. Chemosphere **22(12)** (1991) 1121-1129
- [26] THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O.: Pyrolysis of dibenzodioxin, dibenzofuran, and 1,2,3,4-tetrabromodibenzodioxin with different chlorine donors and catalysts. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 1213-1217
- [27] DONNELLY, J. R.; SOVOCOL, G. W.: Predictions of bromo- and bromochloro-dioxin gc elution properties. Chemosphere **22(5-6)** (1991) 455-460
- [28] HOSSEINPOUR, J.; SCHWIND, K. H.; THOMA, H.: Brominated / chlorinated dibenzo-p-dioxins and furans: synthesis of standards and detection in fly ash from a municipal waste incinerator. Chemosphere **19(1-6)** (1989) 109-114
- [29] HARLESS, R. L.; LEWIS, R. G.; MCDANIEL, D. D.; DUPUY JR. A. E.: Identification of bromo/chloro dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ash samples. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 201-208
- [30] SOVOCOL, G. W.; DONNELLY, J. R.; MUNSLOW, W. D.; VONNAHME, T. L.; NUNN, N. J.; TONDEUR, Y.; MITCHUM, R. K.: Analysis of municipal incinerator fly ash for bromo- and bromochloro-dioxins, dibenzofurans, and related compounds. Chemosphere **18(1-6)** (1989), 193-200
- [31] NAKANO, T.; TSUJI, M.; OKUNO, T.: Level of chlorinated organic compounds in the atmosphere. Chemosphere **16(8-9)** (1987) 1781-1786
- [32] SCHÄFER, W.; BALLSCHMITER, K.: Monobromo-polychloro-derivatives of benzene, bi-phenyl, dibenzofurane and dibenzodioxine formed in chemical-waste burning. Chemosphere **15(6)** (1986) 755-763
- [33] ÖBERG, T.; WARMAN, K.; BERGSTRÖM, J.: Brominated aromatics from combustion. Chemosphere **16(10-12)** (1987) 2451-2465
- [34] STIEGLITZ, L.; ZWICK, G.; BECK, J.; BAUTZ, H.; ROTH, W.: Carbonaceous particles in fly ash - a source for the de-novo-synthesis of organochloro compounds. Chemosphere **19(1-6)** (1989) 283-290

- [35] WILKEN, M.; BEYER, A.; JAGER, J.: Generation of polybrominated dioxins and furans in a municipal waste incinerator (MWI) - results of a case study. Organohalogen Compd. **2** (1990) 377-380
- [36] SOVOCOL, G. W.; MITCHUM, R. K.; TONDEUR, Y.; MUNSLOW, W. D.; VONNAHME, T. L.; DONNELLY, J. R.: Bromo- and bromochloro-polynuclear aromatic hydrocarbons, dioxins and dibenzofurans in municipal incinerator fly ash. Biomed. Environ. Mass Spectrom. **15(12)** (1988) 669-676
- [37] HAGLUND, P.; EGEBAÄCK, K.-E.; JANSSON, B.: Analysis of polybrominated dioxins and furans in vehicle exhaust. Chemosphere **17(11)** (1988) 2129-2140
- [38] SCHWIND, K.-H.; HOSSEINPOUR, J.; THOMA, H.: Brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. part 1: Brominated/chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fly ash from a municipal waste incinerator. Chemosphere **17(9)** (1988) 1875-1884
- [39] HAGENMAIER, H.; DAWIDOWSKY, N.; WEBERRUSS, U.; HUTZINGER, O.; SCHWIND, K. H.; THOMAS, H.; ESSERS, U.; BÜHLER, U.; GREINER, R.: Emission of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion-engines. Organohalogen Compd. **2** (1990) 329-334
- [40] CHATKITTIKUNWONG, W.; CREASER, C. S.: Bromo-, bromochloro- and chloro- dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in incinerator flyash. Chemosphere **29(3)** (1994) 559-566
- [41] HEINBUCH, D.; STIEGLITZ, L.: Formation of brominated compounds on fly ash. Chemosphere **27(1-3)** (1993) 317-324
- [42] BACHER, R.; RIEHLE, U.; SWEREV, M.; BALLSCHMITER, K.: Patterns and levels of polyhalogenated (Br-/Cl-) dibenzodioxins and dibenzofurans in automobile traffic related samples. Chemosphere **23(8-10)** (1991) 1151-1171
- [43] SCHWIND, K.-H.; HOSSEINPOUR, J.; THOMA, H.: Bromiert/chlorierte Dioxine und Furane bei der Verbrennung von Hausmüll. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **1(1)** (1989) 24
- [44] FUNCKE, W.; HEMMINGHAUS, H.-J.: Evaluation of PCDF/D, PBDF/D and PBCDF/D profiles in flue gas of combustion facilities using a statistical distribution function. Organohalogen Compd. **11** (1993) 345-350

- [45] RIGGS, K. B.; PITTS, G. E.; WHITE, J. S.; MITCHUM, R. K.; REUTHER, J. J.; GLATZ, J. A.: Polybrominated dibenzo-p-dioxin and polybrominated dibenzofurans emissions from incineration of flame-retarded resins in a simulated municipal waste incinerator. Organohalogen Compd. **2** (1990) 351-356
- [46] MOSCHE, H.-J.; BUCHHOLZ, N.; VOLLE, M.; AHLBRAND; WIECHENS, J.: PCDD/F and PBDD/F concentrations in the air of working places of a MSWI-plant in Germany. Organohalogen Compd. **21** (1994) 131-136
- [47] ÖBERG, T.; BERGSTRÖM, J.: Bromine and waste incineration. An environmental risk?. Organohalogen Compd. **2** (1990) 339-342
- [48] SCHRAMM, K.-W.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O.: Fugacity calculations of vapor-fly ash partition of polyhalogenated dioxins and furans. Chemosphere **20(5)** (1990) 563-568
- [49] NAUMANN, E.: Bewährte sowie neuartige Flammenschutzmittel-Systeme in Thermoplasten. In: Troitzsch, J.: Kunststoffe, Brandschutz und Flammenschutzmittel: Entwicklungen, Fortschritte, Trends. Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg (1996) D1-D14
- [50] Bahadir, M.; Bieniek, D.; Lahaniatis, E. S.: Prüfung der Entsorgungsmöglichkeit problematischer Stoffe in technischen Verbrennungsanlagen. In: Collins, H.-J.; Spillmann: Abfallreduzierung und Restmüllentsorgung, Zentrum für Abfallforschung, Braunschweig, Heft 4, (1989) 403-414
- [51] DONNELLY, J. R.; GRANGE, A. H.; NUNN, N. J.; SOVOCOOL, G. W.; BRUMLEY, W. C.; MITCHUM, R. K.: Analysis of thermoplastic resins for brominated dibenzofurans. Biomed. Environ. Mass Spectrom. **18(10)** (1989) 884-896
- [52] REMMERS, J.; CASH, G.; STEELE, D. H.; CRAMER, P. H.: Results of polyhalogenated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran testing and reporting under the toxic substances control act (TSCA). Organohalogen Compd. **11** (1993) 387-390
- [53] HOLDERMAN, T. S.; CRAMER, P. H.: Updated results of polyhalogenated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran testing and reporting under the toxic substance control act (TSCA). Organohalogen Compd. **24** (1995) 137-140
- [54] RANKEN, P. F.; FREIBERG, M.; MAZAC, C. J.; BAUER, M. R.; VARCOE, F. T.; TONDEUR, Y.: Definitive study of the determination of polybrominated dibenzo-p-dioxins and polybrominated dibenzofurans in decabromodiphenyloxide and tetrabromobisphenol-a. Bull. Soc. Chim. Belg. **103(5-6)** (1994) 219-233

- [55] BUSER, H. R.: Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. Environ. Sci. Technol. **20(4)** (1986) 404-408
- [56] THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; KNORR, E.; HUTZINGER, O.: Polybrominated dibenzofurans (PBDF) and dibenzodioxins (PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds. Chemosphere **16(1)** (1987) 277-285
- [57] DUMLER, R.; LENOIR, D.; THOMA, H.; HUTZINGER, O.: Thermal formation of polybrominated dibenzofurans from decabromodiphenyl ether in a polybutylene-terephthalate polymer matrix. J. Anal. Appl. Pyrolysis **16(2)** (1989) 153-158
- [58] DUMLER, R.; THOMA, H.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O.: Thermal formation of polybrominated dibenzodioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) from bromine containing flame retardants. Chemosphere **19(1-6)** (1989) 305-308
- [59] DUMLER, R.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O.: Formation of brominated dibenzodioxins and -furans from the combustion of the flame retardant decabromodiphenyl ether under different conditions. Organohalogen Compd. **2** (1990) 325-328
- [60] LENOIR, D.; KAMPKE-THIEL, K.: Formation of polybrominated dibenzodioxins and dibenzofurans in laboratory combustion processes of brominated flame retardants. ACS Symp. Ser. **599 (Fire and Polymers II)** (1995) 377-392
- [61] DUMLER, R.; LENOIR, D.; THOMA, H.; HUTZINGER, O.: Thermal formation of polybrominated dibenzofurans and dioxins from decabromodiphenyl ether flame retardant: influence of antimony(III) oxide and the polymer matrix. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1867-1873
- [62] LUIJK, R.; WEVER, H.; OLIE, K.; GOVERS, H. A. J.; BOON, J. J.: The influence of the polymer matrix on the formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and polybrominated dibenzofurans (PBDFs). Chemosphere **23(8-10)** (1991) 1173-1183
und
LUIJK, R.; WEVER, H.; OLIE, K.; GOVERS, H. A. J.: Formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during pyrolysis of polybrominated diphenylethers and high impact polystyrene. Organohalogen Compd. **2** (1990) 335-338
- [63] THOMA, H.; HUTZINGER, O.: Pyrolysis and GC/MS-analysis of brominated flame retardants in on-line operation. Chemosphere **16(6)** (1987) 1353-1360
und

- THOMA, H.; HUTZINGER, O.: Pyrolysis and GC/MS-analysis of brominated flame retardants in on-line operation. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 1047-1050
und
- THOMA, H.; HUTZINGER, O.: Pyrolyse und GC/MS-Analyse von Flammenschutzmitteln im On-Line-Betrieb. VDI-Ber. **634** (1987) 277-286
- [64] KLUSMEIER, W.; VÖGLER, P.; OHRBACH, K.-H.; WEBER, H.; KETTRUP, A.: Thermal decomposition of decabromodiphenyl ether. J. Anal. Appl. Pyrolysis, **13(4)** (1988) 277-285
- [65] LAHANIATIS, E. S.; BERGHEIM, W.; BIENIEK, D.: Formation of 2,3,7,8-tetrabromo-diben-zodioxin and -furan by thermolysis of polymers containing brominated flame retardants. Toxicol. Environ. Chem. **31-32** (1991) 521-526
- [66] HUTZINGER, O.; DUMLER, R.; LENOIR, D.; TEUFL, C.; THOMA, H.: PBDD and PBDF from brominated flame retardants: combustion equipment, analytical methodology, and synthesis of standards. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 1235-1242
und
- DUMLER, R.; TEUFL, C.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O.: Bildung und Ausbeuten von PBDF und PBDD bei der Zersetzung von Flammenschutzmitteln an verschiedenen Verbrennungs-apparaturen. VDI-Ber. **634** (1987) 287-292
- [67] DUMLER, R.; THOMA, H.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O.: PBDF and pbdd from the combustion of bromine containing flame retarded polymers: a survey. Chemosphere **19(12)** (1989) 2023-2031
- [68] PINKERTON, M. N.; KOCIBA, R. J.; PETRELLA, R. V.; MCALLISTER, D. L.; WILLIS, M. L.; FULFS, J. C.; THOMA, H.; HUTZINGER, O.: A preliminary report on the investigation of the comparative toxicity of combustion products of high impact polystyrene with and without decabromodiphenyl oxide/antimony trioxide as a flame retardant using 2,3,7,8-tetrabromo-dibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-tetrabromodibenzofuran as positive controls. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 1243-1249
- [69] LUIJK, R.; GOVERS, H. A. J.; EIJKEL, G. B.; BOON, J. J.: Thermal degradation characteristics of high-impact polystyrene/decabromodiphenylether/antimony oxide studied by derivative thermogravimetry and temperature resolved pyrolysis-mass spectrometry: formation of polybrominated dibenzofurans, antimony (oxy)bromides and brominated styrene oligomers. J. Anal. Appl. Pyrolysis, **20** (1991) 303-319

- [70] LENOIR, D.; ZIER, B.; BIENIEK, D.; KETTRUP, A.: The influence of water and metals on pbdd/f concentration in incineration of decabrombiphenyl ether in polymeric matrixes. Chemosphere **28(11)** (1994) 1921-1928
- [71] ZIER, B.; LAHANIATIS, E. S.; BIENIEK, D.; KETTRUP, A.: Formation of brominated dibenzodioxins and -furans by thermolysis of polybutylene-terephthalate containing decabromodiphenyl ether - influence of temperatur, antimony trioxide and water. Organohalogen Compd. **2** (1990) 381-384
- [72] CLAUSEN, E.; LAHANIATIS, E. S.; BAHADIR, M.; BIENIEK, D.: Bestimmung von bromierten Dibenzofuranen, die bei der Thermolyse von Polymeren mit Decabromdiphenylether als Flammenschutzmittel gebildet werden Fres. Z. Anal. Chem **327**, (1987) 297-300
- [73] BIENIEK, D.; BAHADIR, M.; KORTE, F.: Formation of heterocyclic hazardous compounds by thermal degradation of organic compounds. Heterocycles **28(2)** (1989) 719-722
- [74] LAHANIATIS, E. S.; BERGHEIM, W.; RAINER, C.: Hazardous halogenated substances formed during combustion processes. Toxicol. Environ. Chem. **20-21** (1989) 501-506
- [75] SOVOCOL, G. W.; DONNELLY, J. R.; GRANGE, A. H.; SIMMONS, R. D.; MUNSLOW, W. D.: Brominated dioxins and other bromoaromatics in plastic pyrolysates. Organohalogen Compd. **2** (1990) 365-368
- [76] NEUPERT, M.; WEIS, H.; STOCK, B.; THIES, J.: Analytical procedures in connection with acute toxicity studies. II. Pyrolysis products obtained from an ABS copolymer containing octabromodiphenyl ether as a flame retardant. Chemosphere **19(1-6)** (1989) 219-224
- [77] ZACHAREWSKI, T.; HARRIS, M.; SAFE, THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; KNORR, E.; HUTZINGER, O.: Applications of the in vitro ahh induction bioassay for determining 2,3,7,8-TCDD equivalents: Pyrolyzed flame retardant mixtures. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 383-387
- [78] STRIEBICH, R. C.; RUBEY, W. A.; TIREY, D. A.; DELLINGER, B.: High-temperature degradation of polybrominated flame retardant materials. Chemosphere **23(8-10)** (1991) 1197-1204
- und
- STRIEBICH, R. C.; RUBEY, W. A.; TIREY, D. A.; DELLINGER, B.: High temperature thermal decomposition of polybrominated flame retardant materials. Organohalogen Compd. **2** (1990) 369-372

- [79] THOMA, H.; RIST; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O.: Polybrominated dibenzodioxins (PBrDD) and dibenzofurans (PBrDF) in some flame retardant preparations. Chemosphere **15(9-12)** (1986) 2111-2113
- [80] THIES, J.; NEUPERT, M.; PUMP, W.: Tetrabromobisphenol a (TBBA), its derivatives and their flame retarded (FR) polymers - content of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) - PBDD/F formation under processing and smouldering (worst case) conditions. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1921-1928
- [81] TONDEUR, Y.; MAZAC, C.; FRIEBERG, M.; RANKEN, P.; HASS, R.; MCALISTER, D.: Analytical procedures for the determination of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in tetrabromobisphenol a and 2,4,6-tribromophenol. Organohalogen Compd. **2** (1990) 373-376
- [82] THOMA, H.; RIST; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O.: Polybrominated dibenzodioxins and -furans from the pyrolysis of some flame retardants. Chemosphere **15(5)** (1986) 649-652
- [83] RAMALINGAM, B.; MAZER, T.; WAGEL, D. J.; MALLOY, C. M.; TAYLOR, M. L.; TIERNAN, T. O.; GARRETT, J. H.; RIFKIND, A. B.: Synthesis and characterization of polybromo- and polybromochlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Chlorinated Dioxins Dibenzofurans Perspect. (1986) 485-499
- [84] LUIJK, R.; GOVERS, H. A. J.: The formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs) during pyrolysis of polymer blends containing brominated flame retardants. Chemosphere **25(3)** (1992) 361-374
- [85] O'KEEFE, P. W.: Formation of brominated dibenzofurans from pyrolysis of the polybrominated biphenyl fire retardant, Firemaster FF-1. Environ. Health Perspect. **23** (1978) 347-350
- [86] SIDHU S.; MAQSUD, L.; DELLINGER, B.; MASCOLO, G.: The homogenous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols. Combust. Flame, **100(1-2)** (1995) 11-20
- [87] ALSABBAGH, A. M.; ALDOUS, K.; NARANG, R. S.; O'KEEFE, P. W.: Formation of brominated dioxins and brominated phenazines from pyrolysis of 2,4,6-tribromoaniline and N-(tribromophenyl)maleimide. Chemosphere **24(11)** (1992) 1625-1632
- [88] BRENNER, K. S.: Polystyrene/- and extruded polystyrene foam (xps)/ -hexabromo-cyclododecane-blends under thermolytic stress; PBDF and PBDD-determination. Organohalogen Compd. **11** (1993) 381-386

- [89] DUMLER-GRADL, R.; TARTLER, D.; THOMA, H.; VIERLE, O.: Detection of polybrominated diphenylethers (PBDE), dibenzofurans (PBDF) and dibenzodioxins (PBDD) in scrap of electronics and recycled products. Organohalogen Compd. **24** (1995) 101-104
- [90] FLUTHWEDEL, A.; POHLE, H: Bromierte Dioxine und Furane in Kunststoffserzeugnissen. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **8(1)** (1996) 34-36
- [91] HAMM; THEISEN, J.: Weiterführende Untersuchung zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei der thermischen Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien.- Teilvorhaben 2 Umweltbundesamt Forschungsbericht 104 03 364/01/02 UBA-FB91-082 und 92-097 Teilvorhaben 2, (1992)
- [92] BALL, M.; PÄPKE, O.; LIS, A.: Weiterführende Untersuchung zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei der thermischen Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien.- Teilvorhaben 1. Umweltbundesamt Forschungsbericht 104 03 364/01/02 UBA-FB91-082 und 92-097 Teilvorhaben 1, (1992)
- [93] BRENNER, K. S.; KNIES, H.: Workplace monitoring of pbdfs and pbdds during extrusion production and injection molding of a polybutyleneterephthalate (PBTP)/glass fiber/ tetra-bromo-bisphenol A carbonate oligomer (BC 52) / Sb_2O_3 -resin. PART II. Chemosphere **26(11)** (1993) 1953-1963
- [94] BRENNER, K. S.; KNIES, H.: Workplace monitoring of polybrominated dibenzofurans (PBDFs) and -dioxins (PBDDs), part III. Extruder production and injection molding of bis-tetrabromo-phthalimide ethylene (TBPI)/ Sb_2O_3 -blended polybutylene-terephthalate (PBTP). Organohalogen Compd. **20** (1994) 335-339
- [95] BRENNER, K. S.; KNIES, H.: Workplace monitoring of polybrominated dibenzofurans (PBDFs) and -dioxins (PBDDs) during extrusion production and injection molding of a polybutylene-terephthalate (PBTP)/glass fiber resin blended with tetrabromobisphenol A carbonate oligomer (BC 52)/ Sb_2O_3 ; AIR SAMPLING TRAIN AND PRODUCT ANALYSIS. Toxicol. Environ. Chem. **38(1-2)** (1993) 81-94
- [96] LORENZ, W.; BAHADIR, M.: Recycling of flame retardants containing printed circuits: a study of the possible formation of polyhalogenated dibenzodioxins/-furans. Chemosphere **26(12)** (1993), 12 2221-2229

- [97] BRENNER, K. S.; KNIES, H.: Formation of polybrominated dibenzofurans (PBDF's) and -dioxins (PBDD's) during extrusion production of a polybutyleneterephthalate (PBTP)/glass fiber resin blended with decabromodiphenylether (DBDPE)/Sb₂O₃; product and workplace analysis. Organohalogen Compd. **2** (1990) 319-324
- [98] BONILLA, J. V.; MUNRO, H. E.; MITCHUM, R. K.; BAUER, M. R.: Analyses of brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in abs resins containing brominated flame retardants. J. Fire Sci. **8(6)** (1990) 395-404
- [99] SEDLAK, D.; DUMLER-GRADL, R.; THOMA, H.; VIERLE, O.: Formation of polyhalogenated dibenzodioxin and dibenzofurans (PXDD/F) during textile processing. Organohalogen Comd. **27** (1996) 201-205
- [100] MCALLISTER, D. L.; MAZAC, C. J.; GORSICH, R.; FREIBERG, M.; TONDEUR, Y.: Analysis of polymers containing brominated diphenyl ethers as flame retardants after molding under various conditions. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1537-1541
- [101] LUIJK, R.; GOVERS, H. A. J.; NELISSEN, L.: Formation of polybrominated dibenzofurans during extrusion of high-impact polystyrene/decabromodiphenyl ether/antimony(III)oxide. Environ. Sci. Technol. **26(11)** (1992) 2191-2198
- [102] MEYER, H.; NEUPERT, M.; PUMP, W.; WILLENBERG, B.: Flammenschutzmittel entscheiden über die Wiederverwertbarkeit. Kunststoffe **83(4)** (1993) 253-257
- [103] BOECKLER, M.; KEMPF, E.; PAEPKE, O.: Emission polybromierter Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) bei thermischer Belastung von Leiterplatten. Gefahrstoffe - Reinhalt. Luft **56(1)** (1996) 17-21
- [104] ZELINSKI, V.; LORENZ, W.; BAHADIR, M.: Brominated flame retardants and resulting PBDD/F in accidental fire residues from private residences. Chemosphere **27(8)** (1993) 1519-1528
- [105] ZELINSKI, V.; WICHMANN, H.; LORENZ, W.; BAHADIR, M.: Chlorinated and brominated dioxins and furans in fire residues from private residences and vehicles - a comparison. Fresenius Environ. Bull. **3(7)** (1994) 449-453
- [106] SCHACHT, U.; GRAS, B.; SIEVERS: Bestimmung von polybromierten und polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen in verschiedenen umweltrelevanten Materialien. Organohalogen Compd. **22** (1995) 325-334

- [107] WICHMANN, H.; ZELINSKI, V.; LORENZ, W.; BAHADIR, M.: Chlorierte und bromierte Schadstoffe in Brandrückständen von Wohnungsbränden - Analysenergebnisse, Entsorgung, Dekontamination, Arbeitsschutz. Wiss. Umwelt Sonderheft July (1992) 75-78
- [108] FABARIUS, G.; WILKEN, M.; BORGAS, M.; ZESCHMAR-LAHL, B.: Release of organic pollutants during accidental fires. Organohalogen Compd. **3** (1990) 373-377
- [109] WATANABE, I.; KAWANO, M.; TATSUKAWA, R.: Polybrominated and mixed poly-bromo/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the japanese environment. Organohalogen Compd. **24** (1995) 337-340
- [110] DE JONG, A. P. J. M.; LIEM, A. K. D.: Gas chromatography-mass spectrometry in ultra trace analysis of polychlorinated dioxins and related compounds. Trends Anal. Chem. **12(3)** (1993) 115-124
- [111] DE JONG, A. P. J. M.; VAN DER HEEFT, E.; MARSMAN, J. A.; LIEM, A. K. D.: Investigation on the occurrence of polyhalogenated (Br/Cl) dibenzodioxins and dibenzofurans in cow's milk and fish tissue. Chemosphere **25(7-10)** (1992) 1551-1557
- [112] N. N.: Formation of dioxins and related compounds in industrial processes. NATO Challenges Mod. Soc. **16** (1991) 435-516
- [113] Kemp, D. S.; Galakatos, N. G.; Bowen, B.; Tan, K.: Peptide synthesis by prior thiol capture. 2. Design of templates for intramolecular O,N-acyl transfer. 4,6-Disubstituted dibenzofurans as optimal spacing elements. J. Org. Chem. **51(10)** (1986) 1829-1838
- [114] DININNO, F. P.; GREENLEE, M. L.; SALZMANN, T. S.: Preparation of 2-(substituted-dibenzofuranyl and dibenzothienyl)carbapenems antibacterial agents. EP 405774
und
DININNO, F. P.; GREENLEE, M. L.; SALZMANN, T. S.: Preparation of 2-(substituted dibenzofuranyl and dibenzothienyl)carbapenems antibacterial agents. EP 480712
und
DININNO, F. P.; GREENLEE, M. L.; SALZMANN, T. S.: Preparation of 2-(dibenzofuranyl and dibenzothienyl)carbapenems as antibiotics. EP 480715
und
GREENLEE, M. L.; LAUB, J. B.: Preparation of 2-(dibenzofuranyl)- and 2-(dibenzothienyl)-carbapenems for use as antibiotics. GB 2301820
- [115] UEDA; FUJIWARA, A.; UMEMURA, T.; TOKUDA, H.: Polyhalodibenzo-p-dioxins as anti-tumor-promoting agents. Organohalogen Compd. **21** (1994) 209-212

- [116] LEE, H. H.; PALMER, B. D.; BOYD, M.; BAGULEV, B. C.; DENNY, W. A.: Potential anti-tumor agents. 64. Synthesis and antitumor evaluation of dibenzo[1,4]dioxin-1-carboxamides: a new class of weakly binding dna-intercalating agents. J. Med. Chem. **35(2)** (1992) 258-266
- [117] WEBER, R.; HAGENMAIER, H.: Polyfluorinated dibenzodioxins/furans - synthesis, analysis and formation. Organohalogen Compounds, **19** (1994) 7-10
- [118] BUSER, H. R.: Brominated and brominated / chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans: potential environmental contaminants. Chemosphere **16(8-9)** (1987) 1873-1876
- [119] WADDELL, D.; SPARLING, J.; CHITTIM, B.; SAFE: Investigation of the utility of various mixed and halogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls as surrogate/ internal and injection standards. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1299-1306
- [120] SOVOCOL, G. W.; MUNSLOW, W. D.; DONNELLY, J. R.; MITCHUM, R. K.: Electrophilic bromination of dibenzofuran. Chemosphere **16(1)** (1987) 221-224
- [121] MUNSLOW, W. D.; DONNELLY, J. R.; MITCHUM, R. K.; SOVOCOL, G. W.: Synthesis of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 225-233
- [122] BUSER, H. R.: Brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans: potential environmental contaminants. Chemosphere **16(4)** (1987) 713-732
- [123] DONNELLY, J. R.; MUNSLOW, W. D.; VONNAHME, T. L.; NUNN, N. J.; SOVOCOL, G. W.; MITCHUM, R. K.: Preparation of bromochlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and analysis by EPA RCRA method 8280. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 209-216
- [124] NESTRICK, T. J.; LAMPARSKI, L. L.; PETERS, T. L.: Micro-scale bromination procedure for synthesis of "2,3,7,8-substituted" brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from ¹³C-labeled precursors. Chemosphere **18(9-10)** (1989) 1761-1770
- [125] NEUPERT, M.; GRUPE, A.; WEIS, H.: Stability of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans under laboratory handling conditions. Chemosphere **17(6)** (1988) 1089-1097
- [126] HILEMAN, F.; WEHLER, J.; WENDLING, J.; ORTH, R.; RITCHIE, C.; MCKENZIE, D.: Dibenzofuran in diphenyl oxide and the relationship to brominated dibenzofurans in brominated diphenyl oxide. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 217-224
- [127] KENDE, A. S.; WADE, J. J.; RIDGE, D.; POLAND, A.: Synthesis and fourier transform carbon 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of new toxic polyhalodibenzo-p-dioxins. J. Org. Chem. **39(7)** (1974) 931-937

- [128] TEUFL, C.; DUMLER, R.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O.: Synthesewege für bromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane. VDI-Ber. **634** (1987) 257-263
- [129] CHATKITTIKUNWONG, W.; CREASER, C. S.: Microscale synthesis of bromo- and bromochloro-dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Chemosphere **28(1)** (1994) 11-21
- [130] MUNSLOW, W. D.; SOVOCOL, G. W.; DONNELLY, J. R.; MITCHUM, R. K.: Electrophilic bromination of dibenzo-p-dioxin. Chemosphere **16(8-9)** (1987) 1661-1666
- [131] LUIJK, R.; ZWICK, G.; HEDWIG, K.; STIEGLITZ, L.: Synthesis of ^{13}C -labeled mixed halogenated PXDDS ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Organohalogen Compd. **19** (1994) 1-6
- [132] LUIJK, R.; DORLAND, K.; SMIT, P.; GOVERS, H. A. J.: Prediction of the gas chromatographic retention behavior of polybrominated dibenzo-p-dioxins: preliminary results. Polycyclic Aromat. Compounds **3** (1993) 565-572
- [133] DONNELLY, J. R.; MUNSLOW, W. D.; GRANGE, A. H.; PETTIT, T. L.; SIMMONS, R. D.; KUMAR, K. S.; SOVOCOL, G. W.: A gas chromatographic/mass spectrometric approach for isomer-specific environmental monitoring of the 1700 bromo-, chloro-, and bromochlorodibenzo-p-dioxins. Biol. Mass Spectrom. **20(5)** (1991) 329-337
- [134] DENIVELLE, L.; FORT, R.; VAN HAI, P.: Sur les dibenzo-p-dioxines octachlorée et octabromée et sur les oxydes de phényle décachloré et décachloré. Bull. Soc. Chim. France 5. Serie (1960) 1538-1543
- [135] GELBAUM, L. T.; PATTERSON, D. G.; GROCE, D. F.: Preparation of dioxin standards for chemical analysis. Chlorinated Dioxins Dibenzofurans Perspect. (1986) 479-483
- [136] GARAA, A.; ANDERSSON, K.; NILSSON, C. A.; NORSTROEM, A.: Synthesis of halogenated diphenyl ethers and dibenzofurans - a discussion of specific isomers available. Chemosphere **10(4)** (1981) 365-390
- [137] PETRICK, K.; MCLACHLAN, M. S.: rapid synthesis of some lower brominated ^{13}C -labeled dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and mixed brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins. Int. J. Environ. Anal. Chem. **62(1)** (1996) 21-33
- und
- PETRICK, K.; MCLACHLAN, M. S.: A rapid synthesis of ^{13}C -labelled internal standards for the analysis of brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and mixed brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins. Organohalogen Compd. **19** (1994) 93-96
- [138] POLAND, A. E.; YANG, G. C.: Preparation and characterization of chlorinated dibenzo-p-dioxins. J. Agr. Food Chem. **20** (1972) 1093-1099

- [139] BALLSCHMITER, K.; BACHER, R.: Dioxine, VCH, Weinheim (1996)
- [140] GILMAN, H.; DIETRICH, J. J.: Halogenated derivatives of dibenzo-p-dioxin. J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 1439-1441
- [141] TOMITA, M.; UEDA; Marisada, M.: Dibenzo-p-dioxin derivatives. XXVII. Synthesis of polyhalodibenzo-p-dioxin. Yakugaku Zasshi, **79** (1959) 186-192
- [142] MCCOMBIE, H.; MACMILLAN, W. G.; SCARBOROUGH, H. A.: Some substitution products of 2-nitro- and 2-acetamido-diphenyl ethers and the corresponding diphenylene oxides. J. Chem. Soc. Trans. 1 (1931) 529-535
- [143] GILMAN, H.; INGHAM, R. K.: Some nitro- and aminodibenzofurans. J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 4843-4845
- [144] YAMASHIRO: Studies on the derivatives of biphenylene oxide. V. Bromo derivatives of biphenylene oxide. Bull. Chem. Soc. Japan **16** (1941) 6-14
- [145] JACKSON, J. A.; DILIBERTO, J. J.; BIRNBAUM, L. S.: Estimation of octanol-water partition coefficients and correlation with dermal absorption for several polyhalogenated aromatic hydrocarbons. Fundam. Appl. Toxicol. **21(3)** (1993) 334-344
- [146] RORDORF, B. F.: Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method. Chemosphere **18(1-6)** (1989) 783-788
- [147] RORDORF, B. F.: Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion of twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins. Thermochim. Acta, **112(1)** (1987) 117-122
- [148] RORDORF, B. F.; SARNA, L. P.; WEBSTER, G. R. B.; SAFE H.; SAFE, L. M.; LENOIR, D.; SCHWIND, H. H.; HUTZINGER, O.: Vapor pressure measurements on halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. an extended data set for a correlation method. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1603-1609
- [149] RORDORF, B. F.; NICKLER, B.; LAMAZE, C. M. J.: Thermodynamic properties of halogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and pesticides. GSF-ber.: 3rd Workshop Study and Prediction of Pesticides Behaviour in Soils, Plants and Aquatic Systems (1990) 121-124
- [150] BIDDLEMAN, T. F.: Estimation of vapor pressures for nonpolar organic compounds by capillary gas chromatography. Anal. Chem. **56(13)** (1984) 2490-2496
- [151] FIEDLER, H.; SCHRAMM, K. W.: QSAR generated octanol-water partition coefficients of selected mixed halogenated dibenzodioxins and dibenzofurans. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1597-1602

- [152] WOLF, P. H.: Informationen zur Dioxin-Problematik. GIT Fachz. Lab. **36(6)**, (1992) 648-654
- [153] BUSER, H. R.: Rapid photolytic decomposition of brominated and brominated / chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. Chemosphere **17(5)** (1988) 889-903
- [154] LUTES, C. C.; CHARLES, M. J.; ODUM, J. R.; KAMENS, R. M.: Chamber aging studies on the atmospheric stability of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environ. Sci. Technol. **26(5)** (1992) 991-998
- [155] WATANABE, I.; TATSUKAWA, R.: Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **39(6)** (1987) 953-959
- [156] RITTERBUSCH, J.; VOGT, R.; BAHADIR, M.; LORENZ, W.; HOPF, H.: UV-photolysis of PXDD/F-contaminated bromophenols and wastes of chemical laboratories. Chemosphere **29(3)** (1994) 457-464
- [157] LENOIR, D.; SCHRAMM, K. W.; HUTZINGER, O.; SCHEDEL, G.: Photochemical degradation of brominated dibenzo-p-dioxins and -furans in organic solvents. Chemosphere **22(9-10)**, (1991) 821-834
- [158] LUTES, C. C.; CHARLES, M. J.; KAMENS, R. M.: The atmospheric stability of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Chemosphere **25(1-2)** (1992) 99-102
- [159] WATANABE, I.; KAWANO, M.; TATSUKAWA, R.: The photolysis of halogenated dibenzofurans in hexane solution and on airborne dust by sunlight. Organohalogen Compd. **19** (1994) 235-238
- [160] RE, M. A.; BOLT, D. L.; CHANDLER, R. A.: Stability of polybrominated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran standard solutions. Organohalogen Compd. **23** (1995) 269-272
- [161] CHATKITTIKUNWONG, W.; CREASER, C. S.: Stability of bromo- and bromochloro-dibenzo-p-dioxins under laboratory and environmental conditions. Chemosphere **29(3)** (1994) 547-557
- [162] RITTERBUSCH, J.; LORENZ, W.; BAHADIR, M.: Determination and elimination of polyhalogenated dioxins and furans in analytical laboratory wastes. Organohalogen Compd. **11** (1993) 163-166
- [163] RITTERBUSCH, J.; LORENZ, W.; BAHADIR, M.: Determination of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in analytical laboratory waste and their decomposition by UV-photolysis. Chemosphere **29(9-11)** (1994) 1829-1838

- [164] NEIDHARD, H.: Ausbreitung, Mobilität und Abbau der Dioxine in der Umwelt. Organo-halogen Compd. **6** (1991) 167-181
- [165] DILIBERTO, J. J.; KEDDERIS, L. B.; JACKSON, J. A.; BIRNBAUM, L. S.: Effects of dose and routes of exposure on the disposition of 2,3,7,8-[³H]tetrabromodibenzo-p-dioxin (TBDD) in the rat. Toxicol. Appl. Pharmacol. **120(2)** (1993) 315-326
und
DILIBERTO, J. J.; KEDDERIS, L. B.; BIRNBAUM, L. S.: Acute oral exposure to 2,3,7,8-tetra-bromodibenzo-p-dioxin (TBDD). Organohalogen Compd. **1** (1990) 309-311
- [166] NEUPERT, M.; WEIS, H.; STOCK, B.; THIES, J.: Analytical procedures in connection with acute toxicity studies. I. Tetrabromodibenzo-p-dioxin (TBDD). Chemosphere **19(1-6)** (1989) 115-120
- [167] KEDDERIS, L. B.; DILIBERTO, J. J.; BIRNBAUM, L. S.: Disposition and excretion of intrave-nous 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin (TBDD) in rats. Toxicol. Appl. Pharmacol. **108(3)** (1991) 397-406
- [168] GOLOR, G.; YAMASHITA, K.; McLACHLAN, M.; HUTZINGER, O.; NEUBERT, D.: Comparison of the kinetics of chlorinated and brominated dioxins and furans in the rat. Organohalogen Compd. **13** (1993) 203-206
- [169] GOLOR, G.; KOCIOK, O.; PERSAUD, T. N. V.; HINKEL, M.; PETRICK, K.: Toxicokinetic properties of trihalogenated dibenzo-p-dioxins in rats. Organohalogen Compd. **25** (1995) 269-272
- [170] KEDDERIS, L. B.; JACKSON, J. A.; PATTERSON JR. D. G.; GRAINGER, J.; DILIBERTO, J. J.; BIRNBAUM, L. S.: Chemical characterization and disposition studies with 1,2,7,8-tetra-bromodibenzofuran in the rat. J. Toxicol. Environ. Health, **41(1)** (1994) 53-69
- [171] KEDDERIS, L. B.; DILIBERTO, J. J.; LINKO, P.; GOLDSTEIN, J. A.; BIRNBAUM, L. S.: Dispo-sition of 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the rat: biliary excretion and induction of cytochromes CYP1A1 and CYP1A2. Toxicol. Appl. Pharmacol. **111(1)** (1991) 163-172
und
KEDDERIS, L. B.; DILIBERTO, J. J.; JACKSON, J. A.; LINKO, P.; GOLDSTEIN, J. A.; BIRNBAUM, L. S.: Effects of dose and route of exposure on dioxin disposition. Chemosphere **25(1-2)** (1992) 7-10

- [172] DE JONGH, J.; BUSER, H. R.; POIGER, H.: The metabolism of 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-dioxin in the rat. Xenobiotica, **23(1)** (1993) 19-26
- [173] ZOBEL, M. A.; OTT, M. G.; PAEPKE, O.; SENFT, K.; GERMANN, C.: Morbidity study of extruder personnel with potential exposure to brominated dioxins and furans. I. Results of blood monitoring and immunological tests. Br. J. Ind. Med. **49(8)** (1992) 532-544
- [174] SCHECTER, A.: Dioxins and dibenzofurans in potentially exposed workers: serial tissue levels in a worker exposed in a pcb transformer fire cleanup and blood levels in three exposed chemists. Chemosphere **25(7-10)** (1992) 1117-1122
- [175] SCHECTER, A.; RYAN, J. J.: Chlorinated and brominated dioxin levels in the blood of a chemist who became ill after synthesizing 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TBDD. Organohalogen Compd. **4** (1990) 141-144
- [176] SCHECTER, A.; RYAN, J. J.: Brominated and chlorinated dioxin blood levels in a chemist 34 years after dioxin exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin and 2,3,7,8-tetrabromodibenzodioxin. Chemosphere **23(11-12)** (1991) 1921-1924
- [177] SCHECTER, A.; RYAN, J. J.; MASUDA, Y.; BRANDT-RAUF, P.; CONSTABLE, J.; CAU, H. D.; DAI, L. C.; QUYNH, H. T.; PHUONG, N. T. N.; PHUET, P. H.: Chlorinated and brominated dioxins and dibenzofurans in human tissue following exposure. Environ. Health Perspect. Suppl. **102(Supplement 1)** (1994) 135-147
- [178] MATTHEWS, H. B.; BIRNBAUM, L. S.: Factors affecting the disposition and persistence of halogenated furans and dioxins. Environ. Sci. Res. **26** (1983) 463-475
- [179] MOORE, J. A.; MCCONNELL, E. E.; DALGARD, D. W.; HARRIS, M. W.: Comparative toxicity of three halogenated dibenzofurans in guinea pigs, mice, and rhesus monkeys. Ann. N. Y. Acad. Sci. **320** (1979) 151-163
- [180] YANG, K. H.; YOO, B. S.; CHOE Y.: Effects of halogenated dibenzo-p-dioxins on plasma disappearance and biliary excretion of ouabain in rats. Toxicol. Lett. **15(2-3)** (1983) 259-264
- [181] MENNEAR, J. H.; LEE, C.-C.: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: literature review and health assessment. Environ. Health Perspect. Suppl. **102(supplement 1)** (1994) 265-274
- [182] SCHULZ-SCHALGE, T.; KOCH, E.; SCHWIND, K.-H.; HUTZINGER, O.; NEUBERT, D.: Comparative study on the inductive potency of TCDD and TBrDD with three 2,3,7,8-mixed-halogenated dioxins in liver microsomes of male rats. Organohalogen Compd. **1** (1990) 321-324

- [183] SCHULZ-SCHALGE, T.; KOCH, E.; SCHWIND, K.-H.; HUTZINGER, O.; NEUBERT, D.: Inductive potency of TCDD, TBDD and three 2,3,7,8-mixed-halogenated dioxins in liver microsomes of male rats. enzyme kinetic considerations. Chemosphere **23(11-12)** (1991) 1925-1931
- [184] NAGAO, T.; NEUBERT, D.; LÖSER, E.: Comparative studies on the induction of ethoxyresorufin o-deethylase by 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TBrDD. Chemosphere **20(7-19)**, (1990) 1189-1192
- [185] BIRNBAUM, L. S.; ROSS, D. G.; DE VITO, M. J.: Dose response relationships for erod induction in liver, lung and skin for dioxin and dibenzofurans. Organohalogen Compd. **13** (1994) 237-240
- [186] SCHULZ, T.; GOLOR, G.; KÖRNER, W.; HAGENMAIER, H.; NEUBERT, D.: Comparative study on enzyme induction and tissue distribution of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran and 2,3,4,7,8-pentabromodibenzofuran in marmoset monkeys (*callithrix jacchus*). Organohalogen Compd. **13** (1993) 145-148
- [187] BLANKENBURG, G.; HUTZINGER, O.; NEUBERT, D.: Preliminary assessment of the potency of 2,3,7,8-tetra(bromo/chloro)dibenzo-p-dioxins to induce EROD activity in primary cell cultures of rat hepatocytes. Organohalogen Compd. **4** (1990) 77-81
- [188] MASSA, T.; ESMAEILI, A.; FORTMEYER, H.; SCHLATTERER, B.; HAGENMAIER, H.; CHANDRA, P.: Carcinogenic and co-carcinogenic potential of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-dioxin in a host-mediated in vivo/in vitro assay. Chemosphere **25(7-10)** (1992) 1085-1090
- [189] NAGAO, T.; GOLOR, G.; KROWKE, R.; NEUBERT, D.: Comparison of cleft palate frequency induced by 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in mice. Organohalogen Compd. **1** (1990) 317-319
- [190] LÖSER, E.; IVENS, I.: Preliminary results of a 3 month toxicity study on rats with 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TBDD). Chemosphere **19(1-6)** (1989) 759-764
- [191] HORNING, M. W.; ZABEL, E. W.; PETERSON, R. E.: Toxic equivalency factors of polybrominated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, biphenyl, and polyhalogenated diphenyl ether congeners based on rainbow trout early life state mortality. Toxicol. Appl. Pharmacol. **140(2)** (1996) 227-234
- [192] MASON, G.; DENOMME, M. A.; SAFE, L.; SAFE: Polybrominated and chlorinated dibenzo-p-dioxins: synthesis, biological and toxic effects and structure-activity relationships. Chemosphere **16(8-9)** (1987) 1729-1731

- [193] BIRNBAUM, L. S.; MORRISSEY, R. E.; HARRIS, M. W.: Teratogenic effects of 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin and three polybrominated dibenzofurans in C57BL/6N mice. Toxicol. Appl. Pharmacol. **107(1)** (1991) 141-152
- [194] THUNBERG, T.; AHLBORG, U. G.; WAHLSTRÖM, B.: Comparison between the effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and six other compounds on the vitamin A storage, the UDP-glucuronosyltransferase and the aryl hydrocarbon hydroxylase activity in the rat liver. Arch. Toxicol. **55(1)** (1984) 16-19
- [195] HARDY, M. L.; SISTRUNK, P. H.; ELDAN, M.; MCFADDEN, D. J.: 2,3,7,8-Tetrabromodibenzofuran (TBDF): 4 week subchronic toxicity study in the rat. Organohalogen Compd. **1** (1990) 313-316
- [196] KIMBROUGH, R. D.: Toxicology of halogenated biphenyls, dibenzodioxins, and dibenzofurans. ISI Atlas Sci.: Pharmacol. **1(2)** (1987) 151-153
- [197] NEUBERT, D.; GOLOR, G.; STAHLMANN, R.; NEUBER, R.; HELGE, H.: Einige Ausführungen zur Toxizität von polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxinen Und -furanen. Organohalogen Compd. **6** (1991) 79-130
- und
- NEUBERT, D.: Peculiarities of the toxicity of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in animals and man. Chemosphere **23(11-12)** (1991) 1869-1893
- und
- NEUBERT, D.: Some aspects on the toxicity of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in animals and man. Organohalogen Compd. **4** (1990) 117-127
- [198] VAN ZORGE, J. A.; VAN WIJNEN, J. H.; THEELEN, R. M. C.; OLIE, K.; VAN DEN BERG, M.: Assessment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by use of toxicity equivalency factors (TEF). Chemosphere **19(12)** (1989) 1881-1895
- [199] SAFE: Development, validation and limitations of toxic equivalency factors . Chemosphere **25(1-2)** (1992) 61-64
- [200] HORNUNG, M. W.; ZABEL, E. W.; PETERSON, R. E.: Additive interactions between pairs of polybrominated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran and biphenyl congeners in a rainbow trout early life stage mortality bioassay. Toxicol. Appl. Pharmacol. **140(2)** (1996) 345-355
- [201] HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H.; HAAG, R.; KUNZENDORF, H.-J.; KRAFT, M.; TICHACZEK, K.; WEBERRUß, U.: Stand der Dioxin-Analytik. VDI-Ber. **634** (1987) 61-89

- [202] TIMMONS, L. L.; BROWN, R. D.: Analysis of brominated fire retardant decabromodiphenyl oxide for low and trace level impurities. Chemosphere **17(2)** (1988) 217-233
- [203] TAKASUGA, T.; INOUE, T.; OHI, E.; UMETSU, N.: Identification of polybrominated diphenylethers as possible interferences in dioxin analysis by HRGC-HRMS. Organohalogen Compd. **23** (1995) 81-84
- [204] JAY, K.; STIEGLITZ, L.: Interferences in the analysis of mixed halogenated dibenzofurans with diphenyl ethers. Chemosphere **35(6)** (1997) 1227-1231
- [205] DONNELLY, J. R.; MUNSLOW, W. D.; VONNAHME, T. L.; NUNN, N. J.; HEDIN, C. M.; SOVOCOL, G. W.; MITCHUM, R. K.: The chemistry and mass spectrometry of brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Biomed. Environ. Mass Spectrom. **14(8)** (1987) 465-472
- [206] SCHIMMEL, H.; RIEHLE, U.; REUTER, U.; BALLSCHMITER, K.: Selective losses of polychlorinated dibenzofurans (CL_xDF , $X = 1-4$) and of monohalogenated dibenzodioxins (HAL_1DD , $HAL = Br, Cl$) during matrix separation. Chemosphere **24(4)** (1992) 413-420
- [207] HÖCKEL, J.; DÜSTERHÖFT, L.; KÖRNER, W.; HAGENMAIER, H.: Modifiziertes Clean-up für PCDD/PCDF unter toxikologischen, ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten. Organohalogen Compd. **22** (1995) 433-436
- [208] DETTMER, F. T.; WICHMANN, H.; BAHADIR, M.: Optimization of dioxin clean-up by using lignite coke-silica gel columns and solvent substitutions. Fresenius Envir. Bull. **7** (1998) 216-223
- [209] WEGMAN, R. C. C.; FREUDENTHAL, J.; DE KORTE, G. A. L.; GROENEMEIJER, G. S.; JAPENGA, J.: A modified clean-up procedure for the determination of PCDDs in soil samples. Chemosphere **15(9-12)** (1986) 1107-1112
- [210] TSUDA; KAWANO, M.; WAKIMOTO, T.; TATSUKAWA, R.: Application of charcoal/silica-gel column for analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). Chemosphere **27(11)** (1993) 2117-2122
- [211] DONNELLY, J. R.; GRANGE, A. H.; NUNN, N. J.; SOVOCOL, G. W.; BREEN, J. J.: Bromo- and bromochloro-dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the environment. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1423-1430
- [212] WHITE, J. S.; RIGGS, K. B.: Automated carbon-column system for cleanup of polyhalogenated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran extracts. Organohalogen Compd. **2** (1990) 237-240

- [213] United States Environmental Protection Agency (EPA); Method 8280: Tetra-octa-chlorinated dioxins and furans by GC/MS
- [214] CRAMER, P. H.; AYLING, R. E.; THORNBURG, K. R.; STANLEY, J. S.; REMMERS, J. C.; BREEN, J. J.; SCHWEMBERGER, J.: Evaluation of an analytical method for the determination of polybrominated dibenzo-p-dioxins / dibenzofurans (PBDD/PBDF) in human adipose. Chemosphere **20(7-9)** (1990) 821-827
- [215] TONDEUR, Y.; GORSICH, R.; MAZAC, C.; FREIBERG, M.; HAAS, J.; MCALLISTER, D.: Analytical protocol for the analysis of polybrominated dibenzodioxins and dibenzofurans: data quality objectives and single-laboratory evaluation. Chemosphere **20(10-12)** (1990) 1269-1276
- [216] HAGENMAIER, H.; SHE, J.; BENZ, T.; DAWIDOWSKY, N.; DÜSTERHÖFT, L.; LINDIG, C.: Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers. Chemosphere **25(7-10)** (1992) 1457-1462
- [217] HARMS, M.; LORENZ, W.; BAHADIR, M.: Schnelltestanalytik auf polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine und -furane bei Brandproben. GIT Fachz. Lab. **39(8)** (1995) 724-729
- [218] DONNELLY, J. R.; MUNSLOW, W. D.; GRANGE, A. H.; PETTIT, T. L.; SIMMONS, R. D.; SOVOCOL, G. W.: Correlation of structure with linear retention index for bromo- and bromochloro-dibenzo-p-dioxins and bromodibenzofurans. J. Chromatogr. **540(1-2)** (1991) 293-310
und
ERRATUM J. Chromatogr. **547(1-2)** (1991) 566
- [219] DONNELLY, J. R.; SOVOCOL, G. W.: Gas chromatographic elution order and elution shift modelling for isomer specific analysis of halogenated dioxins. Chemosphere **25(7-10)** (1992) 1299-1304
- [220] BACHER, R.; BALLSCHMITER, K.: Separation of polychloro-p-dioxins and -dibenzofurans on the new polar stationary phase DB DIOXIN. Chromatographia, **34(3-4)** (1992) 137-142
- [221] RYAN, J. J.; CONACHER, H. B. S.; PANOPIO, L. G.; LAU, B. P.-Y.; HARDY, J. A.; MASUDA, Y.: Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa- polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases. J. Chromatography, **541** (1991) 131-183

- [222] BUSER, H. R.: Selective detection of brominated aromatic compounds using gas chromatography/negative chemical ionization mass spectrometry. Anal. Chem. **58(14)** (1986) 2913-2919
- [223] BEARD, A.; KARASEK, F. W.: Analysis of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, -furans and related compounds: application of a database of calculated mass spectra. Chemosphere **23(8-10)** (1991) 981-990
- [224] BEARD, A.; NAIKWADI, K. P.; KARASEK, F. W.: Analysis of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and -furans: generation of a database containing number of possible isomers and isotopic abundances. Organohalogen Compd. **3** (1990) 27-30
- [225] CHILDERS, J. W.; WILSON, N. K.; HARLESS, R. L.; BARBOUR, R. K.: Characterization of brominated and bromo/chloro dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by gas chromatography/matrix isolation-infrared spectrometry. Chemosphere **25(7-10)** (1992) 1285-1290
- [226] WURREY, C. J.; FAIRLESS, B. J.; KIMBALL, H. E.: Matrix isolation GC/FT-IR spectra of octachlorinated and 2,3,7,8-tetrabrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Spectroscopy, **4(3)** (1989) 39-43
- [227] Wurrey, C. J.; Fairless, B. J.; KIMBALL, H. E.: Analysis of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans using matrix isolation GC/FT-IR. Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. **1145** (1989) 250-251
- [228] Erste Verordnung zur Änderung der Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV) vom 6.7.1994, Bundesgesetzblatt **1** 1493
- [229] REMMERS, J.; BREEN, J. J.; GLATZ, J. A.; CANTERBURY, J.; STEELE, D. H.; STANLEY, J. S.: Status of polyhalogenated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran testing and reporting under the toxic substances control act (TSCA). Organohalogen Compd. **2** (1990) 297-300
- [230] JOHNSON, J.; BREEN, J. J.; MURRAY, T. M.; GLATZ, J. A.; STEELE, D. H.; STANLEY, J. S.: Polyhalogenated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans testing and reporting under the toxic substances control act (TSCA) - an update. Chemosphere **20(7-9)** (1990) 759-762
- [231] REMMERS, J.; BREEN, J. J.; STEELE, D. H.: Quality assurance for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins/dibenzofuran testing and reporting under the toxic substances control act (TSCA). Organohalogen Compd. **2** (1990) 293-296
- [232] REMMERS, J.; BREEN, J. J.; GLATZ, J. A.; CANTERBURY, J.; STEELE, D. H.; STANLEY, J. S.: Status of polyhalogenated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran testing and reporting under the toxic substances control act (TSCA). Chemosphere **23(8-10)** (1991) 1125-1130

-
- [233] JOHNSON, J.; BREEN, J. J.; MURRAY, T. M.; GLATZ, J. A.; STEELE, D. H.; STANLEY, J. S.: Polyhalogenated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans testing and reporting under the toxic substance control act (TSCA). Chemosphere **19(1-6)** (1989) 849-852
- [234] United States Environmental Protection Agency (EPA); Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
- [235] VDI-Richtlinie 3499 Blatt1: Messen von Emissionen - Messen von Reststoffen; Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode; Bestimmung in Filterstaub, Kesselaschen und in Schlacken
- [236] DIN 38414 Teil 2: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2)
- [237] RICHTER, H.: Untersuchung umweltrelevanter organischer und anorganischer Substanzen in bestückten Leiterplatten; Diplomarbeit, TU Braunschweig (1996)
- [238] DETTMER, F. T.: Untersuchungen zur Optimierung der Dioxin-Analytik am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik; Diplomarbeit, TU Braunschweig (1996)

Anhang: Meßwerte

Tabelle A: Konzentrationen der Meßlösungen bei verschiedenen Aufarbeitungen der Probe 2

Fraktion	Konzentration der Meßlösung in ng/µL						
	TeBDPE	PeBDPE	HxBDPE	HpBDPE	OBDE	NoBDPE	Summe
Aluminiumoxidsäule							
Heptan 1. Probe	8	6	0	0	0	0	13
Heptan 2. Probe	9	7	0	0	0	0	16
Heptan/Dichlormethan 98:2 1. Probe	40	276	3	0	0	0	319
Heptan/Dichlormethan 98:2 2. Probe	16	121	133	0	0	0	270
Heptan/Dichlormethan 1:1 1. Probe	5502	5083	810	117	1	0	11511
Heptan/Dichlormethan 1:1 2. Probe	4791	4648	679	86	1	0	10205
Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule							
Heptan	5052	4775	611	68	1	0	10506
Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + Mini-Aluminiumoxidsäule							
Heptan/Dichlormethan 98:2 1. Probe	4144	5382	1052	3	0	0	10581
Heptan/Dichlormethan 98:2 2. Probe	3433	4488	915	2	0	0	8838
Heptan/Dichlormethan 1:1 1. Probe	4019	3380	487	190	2	0	8078
Heptan/Dichlormethan 1:1 2. Probe	4122	3554	507	168	2	0	8353
Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + kleine Florisilsäule (50 ml Heptan)							
Heptan 1. Probe	3952	3800	571	70	1	0	8394
Heptan 2. Probe	5852	5578	936	120	1	0	12487
Toluol/Diethylether 9:1 1.Probe	1002	424	6	0	0	0	1432
Toluol/Diethylether 9:1 2.Probe	1285	690	21	2	0	0	1998
Kieselgelrückflußbehandlung							
Hexan 1. Probe	(5094)	(5324)	(847)	(121)	(2)	(0)	(11388)
Hexan 2. Probe	(4853)	(5216)	(907)	(129)	(2)	(0)	(11108)
Kieselgelrückflußbehandlung + große Florisilsäule (200 mL Heptan)							
Heptan 1. Probe	(5015)	(5260)	(947)	(148)	(2)	(0)	(11373)
Heptan 2. Probe	(4751)	(5241)	(931)	(141)	(2)	(0)	(11065)
Toluol/Diethylether 9:1 1.Probe	(370)	(196)	(7)	(1)	(0)	(0)	(574)
Toluol/Diethylether 9:1 2.Probe	(184)	(81)	(3)	(0)	(0)	(0)	(248)

Die eingeklammerten Werte sind mittels externer Kalibrierung ohne Berücksichtigung des internen Standards bestimmt worden

Tabelle A: Konzentrationen der Meßlösungen bei verschiedenen Aufarbeitungen der Probe 2 (Fortsetzung)

Fraktion	Konzentration der Meßlösung in ng/µL						
	TeBDPE	PeBDPE	HxBDPE	HpBDPE	OBDPE	NoBDPE	Summe
modifizierte Aluminiumoxidsäule							
Heptan/Ethylacetat 99:1 1. Probe	(104)	(96)	(10)	(0)	(0)	(0)	(211)
Heptan/Ethylacetat 99:1 2. Probe	(29)	(22)	(1)	(0)	(0)	(0)	(52)
Heptan/Ethylacetat 9:1 1. Probe	(2370)	(3007)	(286)	(69)	(3)	(0)	(5742)
Heptan/Ethylacetat 9:1 2. Probe	(2450)	(2725)	(257)	(61)	(3)	(8)	(5504)
modifizierte Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule							
Heptan 1. Probe	4132	3346	364	72	4	18	7936
Heptan 2. Probe	4541	3691	404	109	4	17	8766
modifizierte Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + modifizierte Mini-Aluminiumoxidsäule							
Heptan/Ethylacetat 99:1 1. Probe	1732	1210	95	42	0	0	3079
Heptan/Ethylacetat 99:1 2. Probe	61	47	2	0	0	0	109
Heptan/Ethylacetat 9:1 1. Probe	4233	3525	281	68	5	21	8132
Heptan/Ethylacetat 9:1 2. Probe	3740	3001	281	72	4	17	7114
modifizierte Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + kleine Florisilsäule (50 mL Heptan)							
Heptan 1. Probe	4485	3618	395	108	4	18	8628
Heptan 2. Probe	3608	3984	322	91	4	17	7026
Toluol/Diethylether 9:1 1.Probe	639	409	3	1	0	0	1052
Toluol/Diethylether 9:1 2.Probe	749	491	2	0	0	0	1243
modifizierte Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + kleine Florisilsäule (200 mL Heptan)							
Heptan 1. Probe	2658	1861	147	140	6	48	4859
Heptan 2. Probe	1860	1353	112	116	5	42	3489
Toluol/Diethylether 9:1 1.Probe	16	11	0	0	0	0	27
Toluol/Diethylether 9:1 2.Probe	10	70	0	0	0	0	17
modifizierte Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + Braunkohlekoks/Kieselgelsäule							
Ethylacetat	1563	1679	241	98	6	16	3603
Toluol	162	106	8	2	0	0	277
modifizierte Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + Braunkohlekoks/Kieselgelsäule + kleine Florisilsäule (200 mL Heptan)							
Heptan	189	237	23	5	0	10	465
Toluol/Diethylether 9:1	9	7	0	0	0	0	16

Die eingeklammerten Werte sind mittels externer Kalibrierung ohne Berücksichtigung des internen Standards bestimmt worden

Tabelle A: Konzentrationen der Meßlösungen bei verschiedenen Aufarbeitungen der Probe 2 (Fortsetzung)

Fraktion	Konzentration der Meßlösung in ng/µL						
	TeBDPE	PeBDPE	HxBDPE	HpBDPE	OBDE	NoBDPE	Summe
modifizierte Aluminiumoxidsäule + Kieselgelsäule + kleine Florisilsäule (200 mL Heptan) + kleine Florisilsäule (200 mL Heptan)							
Heptan (1. Florisilsäule)	4076	2059	166	92	2	12	6407
Heptan (2. Florisilsäule)	56	45	3	0	0	0	106
Toluol/Diethylether 9:1	4	4	0	0	0	0	8
Aufreinigung ähnlich Methode 8280							
Spülfraction nach Kieselgel-/Aluminiumoxidkombinationssäule	537	1264	422	14	0	0	2237
Spülfraction der Kohlesäule	4074	4946	707	141	0	0	9868
Toluolfraction der Kohlesäule	66	74	10	1	0	0	150
Kombinationsverfahren zur Bestimmung der PBDD/F in Pyrolysaten							
Toluol	1289	1522	320	64	0	0	3196
Heptan/Dichlormethan 9:1	392	364	35	4	0	0	796
Heptan/Dichlormethan 1:1	563	282	13	0	0	0	858
Dichlormethan	34	26	2	0	0	0	62